

**OBTENCIÓN DE ZEOLITAS TIPO P A PARTIR DE ZEOLITAS NATURALES  
TIPO CLINOPTILOLITA Y SU USO COMO ABSORBENTES DE AMONÍACO  
PARA SER APLICADAS COMO FERTILIZANTES PROMISORIOS**

**CRISTHIAN CAMILO ÁLVAREZ GÓMEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUIMICA  
BUCARAMANGA,  
2016**

**OBTENCIÓN DE ZEOLITAS TIPO P A PARTIR DE ZEOLITAS NATURALES  
TIPO CLINOPTILOLITA Y SU USO COMO ABSORBENTES DE AMONÍACO  
PARA SER APLICADAS COMO FERTILIZANTES PROMISORIOS.**

**Cristhian Camilo Álvarez Gómez**

**Plan de trabajo de proyecto de grado para obtener el título de Químico**

**Director**

**JOSÉ ANTONIO HENAO MARTÍNEZ,  
Químico, Ph.D**

**Co-director**

**JOSÉ HERNANDO QUINTANA MENDOZA  
Químico, MS.c**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUIMICA  
BUCARAMANGA,  
2016**

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN .....	14
1. HIPÓTESIS.....	15
2. OBJETIVOS.....	16
2.1. OBJETIVO GENERAL .....	16
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:.....	16
3. MARCO TEÓRICO .....	17
3.1. SILICATOS .....	17
3.2. ZEOLITAS.....	19
3.3. ZEOLITAS NATURALES .....	21
3.3.1. Clinoptilolita.....	22
3.4. ZEOLITA NAP.....	25
3.5. USOS DE LAS ZEOLITAS NATURALES .....	29
3.6. APLICACIÓN AGRÍCOLA.....	30

4. ANTECEDENTES.....	33
4.1. ZEOLITAS.....	33
4.2. GALLINAZA.....	38
5. METODOLOGÍA.....	42
5.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	42
5.2. ETAPA 1: PREPARACIÓN DE PRECURSORES.....	43
5.2.1. Etapa 1.1 Silicato de sodio.....	43
5.2.2. Etapa 1.2. Solución de aluminio.....	44
5.3. ETAPA 2: CARACTERIZACIÓN DE LA CLINOPTILOLITA NATURAL.....	44
5.4. ETAPA 3: EXTRACCIÓN DE CONTAMINANTES DE LA ZEOLITA NATURAL Y DERIVACIÓN ESTRUCTURAL.....	44
5.4.1. Etapa 3.1 Lixiviación ácida.....	44
5.4.2. Etapa 3.2 Tratamiento alcalino.....	45
5.5. ETAPA 4: SÍNTESIS DE ALUMINO SILICATOS A PARTIR DE LA CLINOPTILOLITA.....	45
5.5.1. Etapa 4.1 Síntesis de zeolita NaP.....	46

6. ANÁLISIS Y RESULTADOS .....	50
6.1. ETAPA 1: PREPARACIÓN DE PRECURSORES.....	50
6.2. ETAPA 2: CARACTERIZACIÓN DE LA CLINOPTILOLITA NATURAL .....	50
6.3. ETAPA 3. EXTRACCIÓN DE CONTAMINANTES DE LA ZEOLITA NATURAL Y DERIVACIÓN ESTRUCTURAL.....	52
6.3.1. Etapa 3.1. Lixiviación ácida.....	52
6.3.2. Etapa 3.2 Tratamiento Alcalino. ....	55
6.4. .ETAPA 4. SÍNTESIS DE ALUMINO SILICATOS A PARTIR DE LA CLINOPTILOLITA.....	56
6.4.1. Etapa 4.1. Síntesis de zeolita NaP.....	59
6.5. ETAPA 5: PRUEBAS DE ABSORCIÓN DE AMONIO CON LAS ZEOLITAS OBTENIDAS .....	61
7. CONCLUSIONES .....	74
8. RECOMENDACIONES.....	75
BIBLIOGRAFÍA.....	76

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructuras básicas de las 6 clases principales de los silicatos.....	18
Figura 2. a) unidades primarias de las zeolitas b) Diferentes unidades secundarias formadas durante la síntesis de zeolitas c) diferentes poliedros formados por las unidades secundarias d) diferentes estructuras de zeolitas formadas a partir de la combinación de diferentes estructuras poliedricas.....	20
Figura 3. Estructura de la Clinoptilolita posiciones catiónicas y de moléculas de agua en el interior de sus canales .....	23
Figura 4. Canales 2-D en la clinoptilolit.....	23
Figura 5. Estructura de la clinoptilolita natural y moléculas que pueden ser absorbidas en sus espacios cargados negativamente en el interior del mineral, pero moléculas como el terbutil amonio no le es posible entrar a los canales debido a su tamaño. ....	24
Figura 6. Estructura de la Zeolita NaP.....	27
Figura 7. Grafico del crecimiento de la producción de carne, res y cerdo. ....	39
Figura 8. Metodología experimental.....	42
Figura 9. Análisis cualitativo para la identificación de las fases cristalinas de la zeolita Natural. ....	51
Figura 10. Lexiviación ácida, Albita A, Clinoptilolita C, Montmorillonita M, Calcilita O, Moscovita T, Cuarzo W .....	54
Figura 11. Tratamiento Alcalino de la zeolita natural. Albita A Clinoptilolita C, Calcilita O, Moscovita T, Cuarzo W, Aluminio silicato de Magnesio, Hierro y Calcio S y Sodio Aluminio Silicato- Zeolita NaP (P1 o P). ....	55
Figura 12. Síntesis de aluminio silicatos a partir de adiciones de silicato a la zeolita natural Tratamiento Alcalino de la zeolita natural. Albita A, Cuarzo W, Sodio Aluminio Silicato- Zeolita NaP (P1), zeolita NaPt, Zeolita Y Y Sodalita D, Analcima N, Aluminio silicato de Sodio Potasio Z, Aluminio silicato B, .....	57

Figura 13. Síntesis de aluminio silicatos a partir de adiciones de Aluminato a la zeolita natural. Tratamiento Alcalino de la zeolita natural. Albita A, Cuarzo W, Sodalita D, Faujacita F Zeolita LTA L .....	58
Figura 14. Síntesis de la zeolita NaP. ZGH65 Zeolite P1, $(\text{Na})\text{Na}_6 \text{Al}_6 \text{Si}_{10} \text{O}_{32} \cdot 12 \text{H}_2 \text{O}$ , ZGH67 Zeolite P1, $(\text{Na}) \text{Na}_6 \text{Al}_6 \text{Si}_{10} \text{O}_{32} \cdot 12 \text{H}_2 \text{O}$ , ZGH68 Zeolite P1, $(\text{Na}) (\text{VERDE}) \text{Na}_6 \text{Al}_6 \text{Si}_{10} \text{O}_{32} \cdot 12 \text{H}_2 \text{O}$ , ZGH66 Zeolita ZK-14, $\text{Na}_{3.68} \text{Al}_{3.6} \text{Si}_{8.4} \text{O}_{24} (\text{H}_2\text{O})$ .....	60
Figura 15. Comparación de los espectros IR para zeolita gallinaza y combinación de ambas. ....	64
Figura 16. Montaje para el estudio de la absorción de nitrógeno amoniacal volatilizable o lixiviado de la gallinaza mezclada con o sin zeolita. ....	67

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Longitudes de enlace y dimensiones moleculares de algunos gases .....	29
Tabla 2. Síntesis de materiales zeolíticos, concentraciones de silicatos y aluminato utilizados en cada autoclave. ....	46
Tabla 3. Composición de los ensayos de amonio volatilizable y lixiviable . ....	48
Tabla 4. Composición de las mezclas de zeolita y pollinaza para el estudio de retención de amonio luego de 50 días. ....	49
Tabla 5. Análisis cuantitativo de clinoptilolita pre-modificada .....	52
Tabla 6. Estudio de Nitrógeno amoniacal en Volátiles (V) y lixivados (L) para la gallinaza fresca .....	62
Tabla 7. Estudio de Nitrógeno amoniacal de muestras Ms.....	63
Tabla 8. Curvas de calibración y medición de la concentración de amonio de las diferentes muestras .....	68
Tabla 9. Resultados de la cuantificación de los volátiles y lixivados de la gallinaza fresca. ....	70
Tabla 10. Resultados de la cuantificación de amonio para las muestras de gallinaza fresca basadas en la curva de calibración 1 y para las muestras Ms basados en la curva de calibración .....	71
Tabla 11. Comparación de amonio retenido de la gallinaza añejada.....	73

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco sinceramente doctor José Antonio Henao por haberme permitido trabajar en el grupo GUIQUE, a José Hernando Quintana por estar pendiente durante este periodo de aprendizaje y su colaboración.

Al laboratorio de difracción de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander, y el grupo de investigación GUIQUE por los servicios prestados durante este proceso.

A Laura Andrea blanco y su familia por su apoyo incondicional, a Andrea Aparicio y Cristian Garnica por sus buenos consejos y por las tardes de risa durante el desarrollo de este proyecto.

A mi familia entre ellos mi madre y mi padre por enseñarme a enfrentar la vida con temple, honor y valentía. Mi hermano y hermana por apoyarme a ser alegre bajo cualquier circunstancia de la vida.

## RESUMEN

**TITULO: OBTENCIÓN DE ZEOLITAS TIPO P A PARTIR DE ZEOLITAS NATURALES TIPO CLINOPTILOLITA Y SU USO COMO ABSORBENTES DE AMONÍACO PARA SER APLICADAS COMO FERTILIZANTES PROMISORIOS\*.**

**AUTOR: CRISTHIAN CAMILO ÁLVAREZ GÓMEZ\*\***

**PALABRAS CLAVES: OBTENCIÓN, ZEOLITAS, ABSORBENTES, FERTILIZANTE, APLICADAS.**

Los materiales zeolíticos son aluminosilicatos cristalinos, estos materiales poseen estructuras meso y microporosas que les permiten a las zeolitas ser usadas como catalizadores, absorbentes, tamices moleculares y en la adsorción de gases contaminantes altamente nocivos para el medioambiente como el amoniaco emanado por la gallinaza.

Las zeolitas naturales poseen estructuras porosas que bien podrían usarse para la captura de gases contaminantes, pero debido a que las condiciones naturales en las que se forman son variables genera estructuras cristalinas con defectos estructurales lo que disminuye su capacidad de adsorción e intercambio catiónico.

Con el fin de aprovechar el amoniaco emanado por la gallinaza como abono orgánico y además de mitigar los efectos colaterales al medio ambiente que este genera, en este trabajo se modificó la estructura de la clinoptilolita natural a una zeolita NaP con el fin de mejorar la capacidad de intercambio catiónico y adsorción de amoniaco.

Una vez modificada la zeolita se le estudio la capacidad de retención de amonio evaluando el amonio volátil y lixiviable en un periodo de tiempo de 24 horas y 50 días, lo que permitió establecer que la zeolita NaP puede adsorber hasta un 80% de los volátiles emanados por la gallinaza lo cual permite generar un abono orgánico con altos contenidos de nitrógeno de lenta liberación y bajos índices de pérdida de abono por lixiviación o volatilización.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad De Ciencias Escuela De Quimica. Grupo De Investigación De Química Estructural Gique. Co-director. José Hernando Quintana Mendoza.

## SUMMARY

**TITLE: BECOMING A type zeolites from natural clinoptilolite type zeolites and their use as absorbents AMMONIA TO BE APPLIED AS FERTILIZER promising.\***

**AUTHOR: CRISTHIAN Camilo Álvarez Gómez\*\***

**KEYWORDS: OBTAINING, zeolites, absorbents, fertilizer, APPLIED.**

The crystalline aluminosilicates are zeolite materials, these materials have meso- and microporous structures that enable zeolites to be used as catalysts, absorbents, molecular sieves and adsorption highly harmful to the environment as ammonia emanated by polluting manure gases.

Natural zeolites have porous structures which could well be used to capture gaseous pollutants, but because the natural conditions in which variables are generated form crystalline structures with structural defects which decreases its adsorption capacity and cation exchange.

In order to take advantage of ammonia emanating from the manure and compost and also to mitigate the side effects to the environment that generates, in this paper the structure of the natural clinoptilolite to NaP zeolite was modified in order to improve the capacity cation exchange and adsorption of ammonia.

Once the zeolite is modified study holding capacity evaluating the volatile ammonium and ammonium leachable a period of 24 hours and 50 days, thereby allowing for the NaP zeolite can adsorb up to 80% of the volatiles emanating by the manure which can generate an organic fertilizer high in nitrogen and low rates slow release fertilizer loss by leaching or volatilization.

---

\* Work degree

\*\* Faculty of Sciences School of Chemistry. Chemistry Research Group Structural Gigue. Co-director. Hernando José Quintana Mendoza

## INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son sólidos cristalinos altamente porosos, gracias a estas propiedades han sido usados en la industria como intercambiadores iónicos, tamices moleculares y adsorbentes de gases, Una de las zeolitas naturales más conocidas es la clinoptilolita gracias a su aplicación en la industria para mitigar problemas de contaminación. Debido a que en el mundo existen muchos contaminantes generados por el hombre. En los últimos años esta emisión de contaminantes se ha hecho de formas exageradas, además muchos de estos desechos generan amoníaco el cual es un gas irritante y genera malos olores, pero el amoníaco contiene nitrógeno el cual es esencial para la producción agrícola, es decir el amoníaco se desperdicia, ya que la velocidad a la cual es asimilado por las plantas es lento, lo que conlleva a los productores agrícolas gasten grandes cantidades de abonos orgánicos e inorgánicos con alto contenido de N del cual mucho de este se pierde por evaporación o lixiviación; los abonos orgánicos normalmente usados son las heces de animales uno de los más conocidos la gallinaza.

Con el fin de usar el amoníaco emanado por la gallinaza y las capacidades adsorbentes de las zeolitas y mejorando los defectos estructurales que poseen las zeolitas naturales, en el siguiente trabajo se mezcló la zeolita NaP con gallinaza para disminuir la pérdida de amoníaco por volatilización o lixiviación generando así abonos orgánicos con altos contenidos ricos en nitrógeno de lenta liberación proporcionando una mejor asimilación de amoníaco por las plantas.

## **1. HIPÓTESIS**

A partir de materiales reutilizables y por medio de métodos hidrotérmicos, se puede sintetizar de forma económica materiales zeolíticos, absorbentes con mayor afinidad por el amoníaco, uno de los contaminantes y generadores de olores fétidos en las granjas de animales y agrícola.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GENERAL**

A partir de Clinoptilolita natural sintetizar zeolitas tipo Na-P, caracterizarlas y estudiar la eficiencia en la absorción de amoníaco, para posteriormente generar abonos orgánico zeolíticos ricos en nitrógeno.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

- Obtener sílice y alúmina a partir del material post-consumo.
- Sintetizar zeolitas tipo Na-P por método hidrotérmicos.
- Caracterizar las zeolitas sintetizadas Na-P.
- Evaluar la capacidad de adsorción de amoníaco de las zeolitas sintetizadas y seleccionar las zeolitas más adecuadas para la producción de fertilizantes agrícolas altamente eficientes.

### 3. MARCO TEÓRICO

#### 3.1. SILICATOS

Los silicatos son todos aquellos minerales que tienen como unidad básica el tetraedro de silicio  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  (un catión de silicio  $(\text{Si}^{4+})$  enlazado con 4 átomos de oxígeno).

Los enlaces O-Si son extremadamente fuertes, cada uno de los 4 oxígenos situados en los vértices del tetraedro quedaría con un enlace por satisfacer por lo que, para compensar la carga negativa y garantizar una carga neta final sea nula existen dos posibilidades que los tetraedros se unan, compartiendo oxígenos de los tetraedros adyacentes o que varios tetraedros o se unan por cationes que compensan la carga o valencia.

Los silicatos se clasifican en 6 grupos principales de los cuales cada uno tiene una característica específica como se indica a continuación y como se observa en la **figura 1**:

**Nesosilicatos:** estos son aquellos silicatos que sus tetraedros se unen por cationes.

**Sorosilicatos:** poseen pares de tetraedros unidos por compartimiento de oxígenos y estos pares a su vez se unen por cationes.

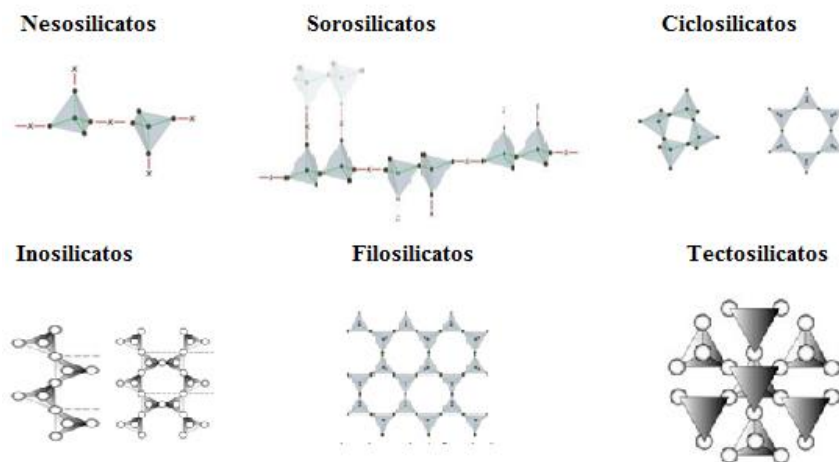
**Ciclosilicatos:** son silicatos los cuales todos los tetraedros de silicio están unidos entre sí formando un anillo.

**Inosilicatos:** este grupo posee sus tetraedros unidos entre si formando una cadena que pueden ser sencilla o dobles y sus cadenas se unen por cationes.

**Filosilicatos:** en este caso las cadenas de inosilicatos se unen entre sí compartiendo oxígenos de tal manera que forman láminas.

**Tectosilicatos:** Las láminas de siloxano que se forman se unen entre sí compartiendo oxígenos, en cualquier dirección lo que le permite a su estructura macroscopora tenga cavidades y canales.

**Figura 1. Estructuras básicas de las 6 clases principales de los silicatos.**

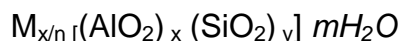


En algunos tectosilicatos puede ocurrir sustituciones isomórficas de algún catión de Si<sup>+4</sup> por un catión de Al<sup>+3</sup> u otros cationes, genera un desbalance de carga negativa en el esqueleto de la zeolita, esta es compensada mediante la incorporación no estructural de cationes como Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup> usualmente aunque pueden haber otros metales como hierro, titanio entre otros dependiendo la composición del medio. Uno de los tectosilicatos con sustituciones isomórficas más destacados son las zeolitas<sup>1,2,3</sup>.

### 3.2. ZEOLITAS

Las zeolitas son tectosilicatos sustituidos isomórficamente en posiciones de  $\text{Si}^{4+}$  por cationes de carga menor o mayor ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ , etc), las cuales generan cargas residuales en la red que son compensadas por los metales alcalinos o alcalino-terrosos predominantes de sodio y calcio. Estos aluminosilicatos hidratados se pueden obtener vía sintética o extraer de manera de yacimientos naturales.

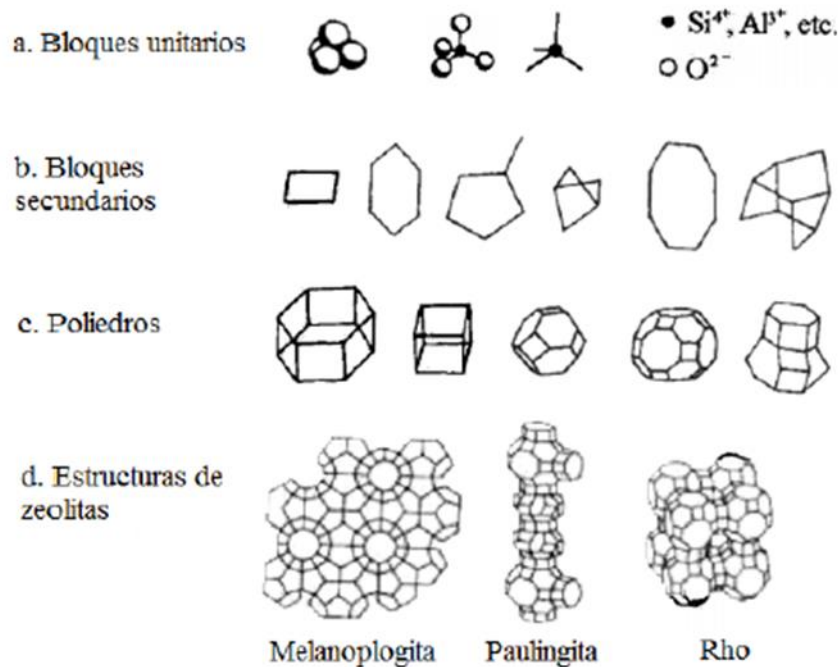
Las zeolitas poseen una fórmula general:



Donde los M son los cationes, n su estado de oxidación, x es la proporción de Oxido de aluminio, y Aluminio respectivamente<sup>4</sup>.

Los tetraedros tipo  $\text{TO}_4$  conforman las unidades los bloques unitarios, los cuales se interconectan a través de compartimiento de átomos de oxígeno presentes en los vértices por reacciones de condensación dando lugar a las estructuras secundarias las cuales poseen geometrías diferentes según la forma y número de tetraedros unidos, estas estructuras siguen condensándose y dando lugar a los poliedros (estructuras terciarias) con diferentes geometrías, y finalmente diferentes tipos de poliedros se interconectan por reacciones de poli-condensación formando las diferentes estructuras cristalinas de las zeolitas (ver **Figura 2**), los canales o retículos característicos de cada zeolita se extienden al “infinito”<sup>5</sup>. Las estructuras complejas de las zeolitas se deben a la diversidad de alternativas de asociación entre tetraedros que comparten los oxígenos ubicados en los vértices, así como las diferentes alternativas de combinación, tanto de los bloques secundarios como de los poliedros.

**Figura 2. Unidades de las zeolitas**



Fuente: MEDINA VILLAMIL Andrés Felipe (2014) Valoración de un Residuo Minero Rico en Óxidos de Silicio Mediante su Transformación Hacia Zeolitas a Través de un Proceso Hidrotérmico, Universidad Nacional de Colombia; Bogotá, Colombia

La estructura tridimensional posee canales y huecos interconectados los cuales contienen normalmente agua y otros iones sensibles a fenómenos de intercambio iónico, además el agua puede ser evacuada de forma reversible con calor, sin alterar la estructura de la zeolita, la cual se conoce generalmente con el nombre de "agua zeolítica", esta es la causa que al calentar las zeolitas naturales se formen espumas. A esta propiedad se debe su nombre: "piedra que hierve", además estas moléculas de agua permiten el intercambio catiónico al facilitar el libre movimiento de los iones a través de la estructura.

### 3.3. ZEOLITAS NATURALES

Las zeolitas naturales se encuentran entre los minerales autógenos más comunes en las rocas sedimentarias; no obstante, debe decirse que se forman en un amplio rango de rocas de diferentes orígenes, edad y ambiente geológico de deposición, siendo su presencia en estos medios, precisamente, lo que ha constituido un criterio directo y moderno para su clasificación.

Muchos autores están de acuerdo en la existencia de cuatro ambientes o tipos genéticos de yacimientos zeolíticos; estos son: diagenéticos, metamórficos, hidrotermales y magmáticos. Donde los primeros dos se caracterizan por la transformación de algunas rocas o minerales, además por darse en medios relativamente suaves respecto a temperaturas. A diferencia de los medios hidrotermales y magnaticos los cuales se dan a temperaturas, presiones y pH elevados, una de las zeolitas formadas en estos cuatro medios es la clinoptilolita.

Hay aproximadamente unas 40 zeolitas naturales de las cuales las más conocidas son faujasita, chabazita, erionita, clinoptilolita, phillipsita y anaicime y más de 100 sintéticas, apropiadas específicamente para ciertas aplicaciones comerciales. Las zeolitas naturales más utilizadas son: clinoptilolita, chabacita y mordenita, cada una presenta aplicaciones diferentes debido a la forma, tamaño de sus poros y su relación Si/Al. La pureza de los yacimientos de zeolitas no suele superar el 70%, por lo que cada vez en el mercado se observa más demanda de zeolita sintética que natural.

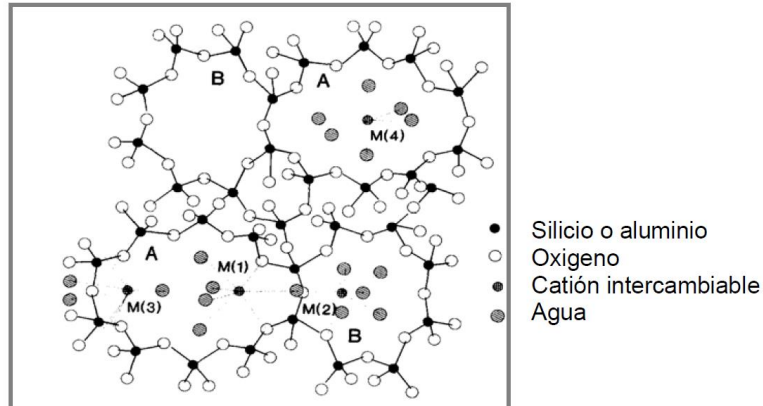
Meier, W.M. 1968, propuso una clasificación estructural de las zeolitas apoyándose en estudio cristalográficos, la cual estaba basada en la existencia de 8 unidades secundarias de construcción, la cual genera 8 grupos de zeolitas los cuales se conocen como Grupo de la filipsita, mordenita, faujacita, analcima,

chabacita, natrolita, laumontita y heulandita (en el cual se encuentra la clinoptilolita)<sup>6</sup>.

**3.3.1. Clinoptilolita.** El nombre clinoptilolita proviene del griego Klino(oblicuo), por la forma monoclinica de sus cristales, la cual pertenece a la familia de la heulandita, junto con la laumontita y la mordenita entre otras<sup>7</sup>.

La estructura porosa de la clinoptilolita (HEU) presenta tres canales huecos: un canal formado por anillos contiguos de ocho miembros con un acceso libre de 0.26 x 0.47 nm, y dos canales paralelos, uno de ocho miembros con ventanas de acceso de 0.33 x 0.46 nm y un canal de 10 miembros con acceso de 0.3 x 0.76 nm aunque pueden expandirse un poco según el catión de intercambio presente en su estructura, además de otros factores (ver **Figura 3**) como lo menciona M. A. Hernández<sup>8</sup>. Pequeños cationes hidratados, como Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup> y Mg<sup>++</sup>, pueden entrar libremente en estos canales y ocupar determinados sitios, denominados M1, M2, M3 y M4. Los sitios y cationes están localizados y distribuidos de la siguiente manera: M1 está en el canal A, donde los cationes Na<sup>+</sup> y Ca<sup>++</sup> (Na<sup>+</sup> > Ca<sup>++</sup>) se ubican en la intersección de los canales A y C; M2 está en el canal B con Ca<sup>++</sup> > Na<sup>+</sup>; M3 está en el canal C en donde hay solamente K<sup>+</sup> y M4 está en el canal A en donde hay solamente Mg<sup>++</sup>. Estos cationes son los centros específicos para la adsorción de las moléculas por lo que juegan un papel muy importante en el comportamiento de los procesos de adsorción y separación de mezclas de gases como se lo menciona Montes-Luna.<sup>9,10</sup>.

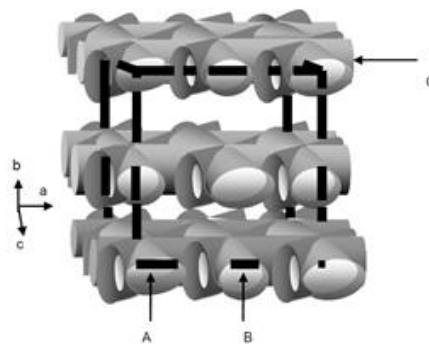
**Figura 3. Estructura de la Clinoptilolita posiciones catiónicas y de moléculas de agua en el interior de sus canales**



Fuente: AGOSTO María Florencia, "Estudio de zeolitas procedentes de depósitos Argentinos. Aspectos tecnológicos que posibiliten su aplicación en agroindustria y contralor ambiental" (Trabajo de Tesis Doctoral). Universidad Nacional De La Plata. 2012.

Aunque hay 4 clases de entradas para los cationes movibles en la estructura de este mineral sus poros están interconectados de tal manera que generan 3 tipos de canales(A, B, C) (**Figura 4**), este sistema de canales microporosos están interconectados en 2 dimensiones, 2-D<sup>11</sup>.

**Figura 4. Canales 2-D en la clinoptilolit**



Fuente: ROMERO, M. L., ESPINOSA, M. Á. H., ARGUETA, C. R. B., GUERRERO, M. A. M., REYES, R. P., & GONZÁLEZ, F. R. Propiedades Físicoquímicas De La Clinoptilolita Tratada Con Fertilizantes A Usar Como Aditivo En El Cultivo De Pleurotus ostreatus. Terra Latinoamericana, 28(3), 247-254.2010

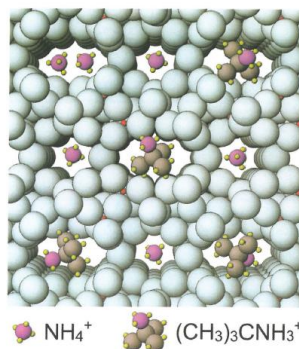
Los cationes de compensación presentes en la estructura de la clinoptilolita pueden ser desplazados o sustituidos, de acuerdo a su radio iónico y

concentración de carga. A esto se le conoce como capacidad de intercambio catiónico (CIC), que está relacionada con la cantidad de aluminio presente en la red zeolítica como iones  $(\text{AlO}_4)^-$  y depende directamente de su composición química. Una alta CIC corresponde a zeolitas con baja relación  $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ . La CIC es el número de equivalentes intercambiables por masa de la celda unitaria, la cual no siempre puede ser alcanzada debido a la existencia de sitios de intercambio inaccesible o bloqueado por impurezas o cationes muy grandes que no son movibles. Algunos factores relevantes que propician el intercambio catiónico como la valencia de los iones y su solvatación<sup>9</sup>.

Las zeolitas naturales en particular la clinoptilolitas, posee la capacidad de retener y liberar lentamente los iones  $\text{NH}_4^+$  que se incorporan en la red de canales que forman su estructura cristalina (figura 8)<sup>12</sup>.

La afinidad con el ión  $\text{NH}_4^+$  y la paulatina liberación de dicha molécula, ha permitido aumentar la eficiencia del fertilizante (sintéticos) en el ciclo del cultivo. *Soca et al (2004)*, se registró un aumento de la producción al adicionar zeolitas naturales<sup>13,14</sup>.

**Figura 5. Estructura de la clinoptilolita natural y moléculas que pueden ser absorbidas en sus espacios cargados negativamente.**



Fuente: RRUFF.GEO. Programa Mercury 3.3. [En línea] [Citado 10 de diciembre de 2015] Disponible en: <http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>

En trabajos de investigación se ha demostrado que la clinoptilolita tiene una selectividad de esta manera :  $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ , por lo que presenta una alta potencialidad de estos minerales como vehículo de fertilizantes nitrogenados, con la finalidad de disminuir problemas ambientales y aumentar la eficiencia de los fertilizantes<sup>15,16</sup>. Asimismo, la utilizar la clinoptilolita ya ha sido usada como intercambiador molecular en especial el uso para la interacción o adsorción de  $\text{NH}_4^+$  permite aumentar la eficiencia de asimilación del fertilizante y disminuir las pérdidas por lixiviación y de la misma manera disminuye la fracción remanente menor de nitrógeno en el suelo, susceptible a ser lixiviada o volatilizada, lo cual implicaría menor impacto ambiental de la práctica de la fertilización nitrogenada. Uno de dichos trabajos realizados por Luna, V (2015<sup>17</sup>) donde se usó la clinoptilolita para evitar la pérdida de amoníaco por volatilización en el proceso de compostaje de la gallinaza<sup>17</sup>. Además no solo se ha estudiado esta capacidad de adsorción sino como afecta la producción de los cultivos tratados con zeolitas naturales como esta y se muestra notoriamente un aumento de producción al comparar con aquellos cultivos que no recibieron tratamiento con zeolita reportado por Bajaña López, M. D en 2009.<sup>18</sup>

### **3.4. ZEOLITA NAP**

La zeolita P es una análoga estructural cristalina al mineral Gismondina. La estructura GIS (gismondina) está compuesta básicamente de anillos de 4 miembros (4R). Cuando hay 8 unidades de silicio por celda unidad, la configuración en el anillo es de Al-Si-Al-Si; 12 unidades de silicio por celda unidad equivalen a una configuración en el anillo de Al-Si-Si-Si, de modo que 10 unidades de silicio por celda unidad corresponden a una mezcla de esos dos arreglos geométricos en iguales proporciones. Más de 12 unidades de silicio por celda unidad pueden darse mediante mezclas de Al-Si-Si-Si y Si-Si-Si-Si<sup>19</sup>.

Este tipo de zeolita NaP posee una formula general:



Donde M es un metal que cumple la función de contra-ión, n es la carga del metal, y son las unidades de aluminio por celda unidad y w es el número de moléculas de agua por celda unidad.

El interés por la zeolita NaP y la de su análoga natural, la Gismondina, está basado en su excelente capacidad de intercambio iónico, debido a su flexibilidad estructural, pero para sintetizar una zeolita en específico posee un grado de complejidad <sup>20</sup> ya que síntesis de las zeolitas está determinada por el número considerable de variables que intervienen en el proceso tales como la temperatura, la alcalinidad, la composición química los reactivos, los tiempos de envejecimiento entre otros. La manipulación de este tipo de variables permite modificar o sintetizar zeolitas para funciones especializadas<sup>20,21,22</sup>.

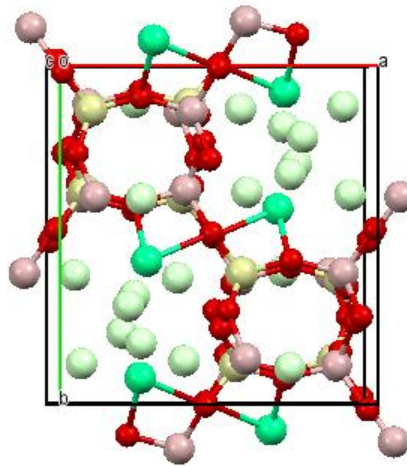
La zeolita P puede sintetizarse a partir de diversas métodos y fuentes de sílice por ejemplo: arcilla natural, caolinita con una cristalización entre 75 - 80°C, cenizas volantes con agitación contante a 120 °C y por soluciones de silicato y aluminato de sodio por tratamiento hidrotérmal. Otra forma de sintetizar la zeolita P es por transformación de la zeolita NaY a NaP<sup>23,24</sup>.

Barrer y col. (1959) reportaron que la zeolita NaP tiene tres polimorfos: el pseudocúbico (NaP1), el ortorrómbico (NaP2) y el tetragonal (NaPt).<sup>25</sup>

Hansen y col. (1993) demostraron composición química en la zeolita NaP-GIS y sugirieron la existencia de tres fases de NaP: una baja en sílice (P1), que contiene de 8-10 átomos de Si por celda unitaria, una fase media en sílice (P2), ortorrómbica, con 10-12 átomos de Si por celda unitaria y una tetragonal, alta en

sílice, con 12-13 átomos de Si por celda unitaria en estos espectros principales se incluyen todas las ocho variedades de zeolita NaP ya reportadas.<sup>26,27,28</sup> La zeolita NaP-Gis tiene sistemas de canales dimensionales con aberturas de poro elípticos de 3.1 x 4,4 Å y 2,6 x 4.9 Å aunque como ya se estas dimensiones suelen variar según la clase de esta zeolita ya que los poros pueden estar conformado por anillos de 8, 10 o 12 tetraedros de silicio-aluminio.<sup>12,28,29,30</sup>

**Figura 6. Estructura de la Zeolita NaP.**



Fuente: RRUFF.GEO. Programa Mercury 3.3. [en línea] [citado 10 de diciembre de 2015] Disponible en: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>

Debido a su pequeño tamaño de poro, esta zeolita resulta útil en aplicaciones de separación de gases; remoción de especies tóxicas y/o radioactivas tales como el cesio, estroncio, bario, plomo, uranio, metales pesados, remoción de amonio de aguas residuales, extracción de potasio de agua de mar y formación de detergentes amigables con el medio ambiente, ya que presenta gran actividad como absorbente de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , y por ende puede remplazar al tripolifosfato de sodio el cual es un aditivo común de detergentes y que al ser liberado al medio ambiente acuático, puede generar eutrofización.<sup>31,32,33</sup>

Industrialmente muchas zeolitas se usan para purificar gases, como ya se mencionó pero algunas veces para adsorber gases que posteriormente se

desorben con el fin de usar industrialmente como  $\text{CO}_2$  o  $\text{N}_2$ . Para usos ambientales las zeolitas podrían usarse para captura de gases contaminantes como lo son los óxidos de azufre, metano,  $\text{CO}_2$  y amoníaco este último como ya se ha mencionado se genera en las excretas de los animales y debido a las demandas alimentarias de este siglo las emisiones de este compuesto son elevadas y sus efectos empiezan a ser alarmantes<sup>34</sup>.

La zeolita NaP es una zeolita que también posee una afinidad por la adsorción de amonio, estudios realizados por Álvaro Amaya(2013) en su trabajo de pregrado sobre síntesis de Zeolita NaP y estudio de su capacidad de captura de amonio, realizado en el grupo GUIQUE, en el cual se, mostro que la zeolita NaP posee la capacidad de absorber nitrógeno amoniacal y que a mayor concentración del material zeolítico en la gallinaza, mayor es la retención de nitrógeno en la misma sobre corrientes de aire o acuosas infectadas con amonio de gallinaza.<sup>35</sup>

Muchos de los gases contaminantes como el amoníaco posee unas dimensiones moleculares de alrededor de  $3.5 \text{ (\AA)}$ <sup>36</sup>, dichas dimensiones son congruentes con los tamaños de poros de la NaP por lo que esta zeolita puede ser un adsorbente selectivo para las moléculas de amoníaco como ya se han diseñado zeolitas selectivas para captura de  $\text{CO}_2$  como en trabajo realizado por Hudson y Phan, A en el 2010 y 2012 respectivamente.<sup>37,38,39</sup>

**Tabla 1. Longitudes de enlace y dimensiones moleculares de algunos gases<sup>36,40</sup>**

<b>Molécula</b>	<b>Diámetro molecular (Å)</b>
<b>Metano (CH<sub>4</sub>)</b>	3.98
<b>Amoniaco (NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup></b>	3.26
<b>H<sub>2</sub>O</b>	2.89
<b>N<sub>2</sub></b>	3.64
<b>CO<sub>2</sub></b>	3.40

En 2014 Sobre sílice modificada con tamaños de poro 3.5 (Å) se ha mostrado que absorbe selectivamente amonio y ya que el agua posee un tamaño alrededor de 3.5 (Å) ya no se absorbe sobre la sílica se sospecha que es debido a la adsorción competitiva de amoníaco sobre el agua en la estructura de sílice con poros ahora lo suficientemente grandes para acomodar amoníaco. Sin embargo, esta membrana mostró una disminución gradual en la selectividad, se sospecha que es debido a la degradación de la estructura del material / de poros de sílice después de varias horas de funcionamiento<sup>40</sup>

### **3.5. USOS DE LAS ZEOLITAS NATURALES**

Las zeolitas naturales debido a sus principales propiedades, tales como capacidad de intercambio catiónico, adsorción y sus propiedades ácido-bases, se han usado en diferentes campos, como en la industria, en la medicina, en la agricultura, en la acuicultura, etc. A continuación se describe algunas de las aplicaciones más importantes de las zeolitas actualmente:

-Control y adsorción de gases: La excelente capacidad de intercambio iónico y la selectividad por el amoníaco y  $\text{CO}_2$ , hace que las zeolitas sean especialmente aptas para la eliminación de malos olores. Además adsorbe otros gases como dióxido de carbono,  $\text{H}_2\text{S}$ , metano de vertederos por lo que se usa para purificación de gas natural, eliminando  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , mercurio, en control de gases como  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  y otros compuestos que afectan de manera radical la calidad del aire.<sup>18,38,39,41,42,43,44</sup>

-Tratamiento de residuales con amonio, plomo, ablandamiento de aguas y en plantas potabilizadoras de agua ya que permite retirar algunas sustancias de las aguas como metales, amoníaco y algunas moléculas orgánicas tóxicas para el consumo.<sup>19</sup>

-Catalizadores

Las zeolitas son útiles en varias reacciones importantes relacionadas con moléculas orgánicas. Las más importantes son el “cracking” de hidrocarburos y derivaciones selectivas de moléculas orgánicas en la industria farmacéutica.

### **3.6. APLICACIÓN AGRÍCOLA**

El interés agrícola por el uso de las zeolitas naturales se ha incrementado en los últimos 60 años. Algunos estudios demuestran que existe una relación entre el uso de este mineral y el incremento de producción. Basados en las propiedades de las zeolitas como capacidad de intercambio iónico, adsorción y propiedades de hidratación, demuestran un potencial tanto de enmienda del suelo, como de liberación lenta de fertilizante. Se ha experimentado con proporciones de 20% a 30% respecto a la cantidad de fuente de fertilizante<sup>45,46</sup>.

Las primeras aplicaciones de las zeolitas se han realizado alrededor de los años 1960 para el mejoramiento de suelos o aumentar la eficiencia de los fertilizantes agrícolas como lo menciona Paredes Melesio en 2013. Durante los estudios realizados a lo largo de estos años se ha concluido que el tratamiento de suelos con zeolitas ha resultado beneficioso, por sus propiedades de intercambio iónico y retención de agua. Las zeolitas en un 25%-30%, mezclada con tierra, le confieren al sustrato condiciones físicas adecuadas, evitando la compactación y favoreciendo al drenaje, la aireación y controla el crecimiento de hongos patógenos en el suelo<sup>47</sup>. Además posee una capacidad de retención del nitrógeno debido a la elevada selectividad de las zeolitas frente a algunos estados del Nitrógeno, puede reducir el uso de fertilizantes químicos y puede dosificar los nutrientes y el agua cuando lo requiera el cultivo. La zeolita disminuye las pérdidas de fertilizantes ( $\text{NH}_4$ ), fósforo y otros componentes, por la solubilización con agua, por filtración, por descomposición del amonio, entre otros. Por ello se añaden en un 10%-20% al abono orgánico, reducen las pérdidas de nitrógeno por lixiviación y escurrimientos que se producen durante procesos bio-orgánicos, mantiene la temperatura del compost, lo que ayuda a su descomposición<sup>48</sup>.

Basados en las propiedades de adsorción, hidratación y en la capacidad de intercambio iónico, las zeolitas muestran potencial tanto de enmienda del suelo, como de liberación lenta del fertilizante como clinoptilolita y otras zeolitas reducen las pérdidas de nitrógeno por lixiviación y escurrimientos que se producen durante procesos bio-orgánicos. Mantiene la temperatura del compost, lo que ayuda a su descomposición. Además que disminuye malos olores producidos por el amoníaco y el ácido sulfhídrico<sup>47,49</sup>.

Adsorción y desorción de agua, ha demostrado que las zeolitas son útiles en el control de los niveles de humedad, esto es una propiedad aplicable en los cultivos agrícolas ya que mantiene la zeolita la humedad en el suelo.<sup>45,50</sup>

Las zeolitas son capaces de adsorber hasta un 70% de su peso en agua, manteniendo la humedad sin producir charcos lo cual genera en suelos seco o semi-secos retener agua para facilitar la supervivencia de los cultivos, mejora los suelos erosionados por sequía y desgaste, ya que mejoran la estructura física de los suelos, y evitan la compactación del suelo lo cual permite una mejor filtración de este recurso indispensable para las plantas<sup>51</sup>.

Gracias a estas propiedades zeolitas como la Clinoptilolita se han usado en mezclas con fertilizantes donde al aplicarla en el suelo le permite a las raíces tener fijados en el suelo disponibles elementos importantes para la producción como lo es el N y el K, además que facilita el intercambio de micro-elementos en la planta<sup>44,52</sup>. Además se ha usado como herramienta para disminuir la emisión de gases contaminantes de la producción ganadera publicado por Pinos-Rodríguez en 2012<sup>50</sup>.

Otras aplicaciones, en las que se ha suministrado como aditivo de alimentos en los que se ha mostrado que las zeolitas naturales disminuyen las toxinas generadas en los animales durante el proceso de digestión por lo que permite una mejor asimilación de nutrientes disminuyendo costos de producción<sup>52,53</sup>.

## 4. ANTECEDENTES

### 4.1. ZEOLITAS

El descubrimiento de la zeolita, por el geólogo sueco Barón Axel Cronstedt en el año 1756, al observando una roca basáltica, se percató que en el interior de las vesículas existían unos pequeños cristales bien definidos, los que, sometidos al calor, para su sorpresa, observó que desprendían el agua de hidratación o combinación en forma de vapor, de aquí su nombre de piedra hirviente proviene de las dos palabras griegas Zein(hervir) y Lithos (piedra). Esta simple observación también trascendió en el campo de la química y la mineralogía, ya que dio lugar a que se determinara que las zeolitas constituyen los únicos silicatos naturales que hierven, al ser calentados a la llama con bórax en un tubo de ensayo abierto<sup>27,54</sup>.

Hacia 1920 ya se conocían las propiedades de absorción selectiva de las zeolitas por lo cual fueron llamados "tamices moleculares". A fines de la década del 40 ya existía una gran demanda comercial pero la escasez de materias primas hizo que comenzara el desarrollo de zeolitas sintéticas.

La síntesis de zeolitas a partir de reactivos químicos es costosa, las primeras investigaciones se basaron en buscar materias primas más económicas, entre ellas se incluye subproductos industriales del carbón, y cenizas volantes de centrales térmicas las cuales están compuestas en un 70 % de material vítreo aluminosilicato (lo que las hace una materia prima adecuada para la síntesis de zeolitas). Dicha composición es actualmente utilizada en ingeniería civil o en rellenos inertes de minería, así como absorbentes, inmovilizadores, fuente alternativa de extracción de Al, Fe, Si, Ge, V y Ni y aditivos de suelos.

Hoy en día, coexisten en el mercado las zeolitas sintéticas y las naturales, sin embargo las primeras poseen un mayor valor comercial debido que poseen mayor selectividad de compuestos, al tamizar debido a que son diseñadas para una función específica.

La primera zeolita sintética fue producida en 1950 por Linde de Unión Carbide Corporación en los Estados Unidos para ser utilizadas como intercambiadores iónicos y luego incrementar sus usos como catalizadores, adsorbentes o detergentes, esto impulso la búsqueda de diferentes rutas sintéticas para zeolitas. En la actualidad, las zeolitas sintéticas se utilizan comercialmente más a menudo que las zeolitas naturales debido a la pureza de los productos cristalinos y a la uniformidad de los tamaños de partícula (Breck, 1974).<sup>41,46,55</sup>.

Trabajos previos han demostrado que la caolinita no es estable en condiciones altamente alcalinas, favoreciendo la cristalización de materiales zeolíticos, aunque este mineral se utiliza generalmente después de su calcinación para obtener una fase más reactiva (metacaolinita). La caolinita y su producto calcinado se han utilizado como fuentes de sílice y alúmina para la síntesis de diversos tipos de zeolitas. Las cenizas volantes son materiales inorgánicos producidos durante los procesos de combustión y gasificación de carbón, constituidas por partículas esféricas (compuestas principalmente de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), junto con cuarzo y mullita. El mejor resultado de síntesis de zeolita gismondina a partir de cenizas volantes ha sido obtenido a escala de laboratorio, extrapolándose a escala de planta piloto para producir 2,7 toneladas de un material zeolítico del tipo Na-P1 en 8 h., entre otros, han demostrado la capacidad de las cenizas volantes para mezclarse con las arcillas, para que luego de su extensión y secado se obtengan materiales cerámicos que puedan competir en el mercado en calidad y precio. La adición de cenizas volantes a las arcillas no altera de forma especial su composición química, pero si su composición mineral y granulometría, lo cual se traduce en el

incremento de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  que favorece la síntesis de materiales zeolíticos<sup>5,56,57</sup>.

El método clásico de la síntesis de zeolitas es la conversión hidrotérmica de cenizas volantes en zeolitas, aunque recientemente se han desarrollado tratamientos más sofisticados para mejorar este métodos los cuales incluyen la fusión alcalina previa al tratamiento hidrotérmico la síntesis asistida por microondas y la síntesis en condiciones de fusión con adición de agua.

Se realizaron síntesis de zeolitas de 11 tipos de cenizas volantes (procedentes de diferentes lugares), las zeolitas sintetizadas fueron analizadas por difracción de rayos X para la respectiva identificación de las fases las cuales fueron:

Mullita, cuarzo, cristobalita, anhidrita, hematita, magnetita, material amorfo y otras fases en baja proporción como calcita y etringita.

El proceso se fue llevado a cabo a diferentes condiciones, variando la concentración de la base en este caso NaOH de 0.5 a 5.0 M y la temperatura de reacción entre 150 y 200°C, con un tiempo de reacción de 24 horas y una relación solución/ceniza de 18 ml/g.

En estas condiciones se obtuvieron ,materiales zeolíticos tales como Zeolita Na-P1, Herchelita, Analcima, Hidroxisodalita, tobermorita, Filipsita, k-chabazita, linde F, Faujacita, Zeolita A, Hydroxicancrinita y Perlialita<sup>3</sup>.

Murayama y Yacamoto en 2002 estudiaron los cambios de las propiedades físicas y químicas de las cenizas durante la reacción, estudiando la cantidad de  $\text{Si}^{+4}$  y  $\text{Al}^{+3}$  disuelto en la solución alcalina por SEM (Scanning Electron Microscopy), la estructura cristalina, el aspecto superficial y la capacidad de intercambio iónico de las zeolitas sintetizadas.

En el 2006 Wu et al., se realizó una síntesis hidrotérmica de cenizas volantes, probando el efecto en presencia de algunos aditivos, además se fue ajustada la relación Si/Al con adiciones de  $\text{NaSiO}_4$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Además se adiciono  $\text{NaCl}$  y  $\text{NaF}$  en lo cual se observó que el  $\text{Na}^+$  causa una cristalinidad de la zeolita mientras que  $\text{F}^-$  favorece la disolución de la ceniza volante, en dicho experimento se estudió el efecto en la formación de la zeolita si el sistema de reacción es abierto o cerrado a temperaturas entre 95 y 120°C y soluciones de  $\text{NaOH}$  de 0.5, 1.0 y 2.0 M y 244 horas de reacción. Con estas condiciones se concluye que las más adecuadas para la formación de zeolitas Na-P1 con relación Si/Al de 2,9 se dan al trabajar con un sistema abierto y con  $\text{NaOH}$  2M.

En el 2008 se investigó sobre la capacidad de intercambio catiónico, como resultado se concluyó que las zeolitas poseen una mayor capacidad de intercambio catiónico (CEC) a partir de cenizas volantes chinas en condiciones de  $\text{NaOH}$  2M, 2.5 g y 8-46 horas de reacción para zeolitas Zeolita Na-P1, Hidroxisodalita y Chabaliza.

A concentraciones mayores de  $\text{NaOH}$  2M la Hidroxisodalita se forma con un poro mucho más pequeño (0.23 nm) lo cual disminuye la CEC.

Benavidez y Mendoza (2007) llevaron a cabo síntesis de zeolitas de cenizas provenientes de la termoeléctrica de Zipaquirá, los experimentos se realizaron en sistemas cerrados de acero inoxidable con diferentes agentes de activación ( $\text{NaOH}$  y  $\text{KOH}$  entre 0.5 y 5 M), relación disolución activante y ceniza volante de 18ml/g y temperaturas de 150-200°C obteniendo en mayor porcentaje zeolita W, Analclima, Na-P1 y Magalsilita, de las cuales la Na-P1 ha tomado un gran interés industrial. Siguiendo la línea de investigación se estudió la capacidad de remoción de metales pesado en el suelo y de lixiviación.

Rios y colaboradores (2008) descubrieron otras zeolitas naturales como Clinker, clinoptilolita, zeolita x, y entre otras. A partir del Clinker se obtuvieron materiales zeolíticos (sodalita, Cancrinita, Filipsita y Faujacita)

La investigación de catalizadores en el Centro de Desarrollo Tecnológico de ABB Lummus Global en Bloomfield (EE UU) se ha centrado en la mejora de los procesos de alquilación, no sólo mediante la optimización del diseño del proceso sino también mediante el desarrollo de catalizadores de zeolita.

ABB ha desarrollado un nuevo método de síntesis que es más rápido, utiliza las materias primas de forma más efectiva, reduce el tamaño de los cristales y permite controlar el tamaño de los poros. Al contrario que en las técnicas convencionales, la síntesis se lleva a cabo en ausencia de un líquido externo. En particular, el método utiliza partículas precursoras mesoporosas que se convierten en partículas catalizadoras con igual morfología que las partículas precursoras. Todos los líquidos utilizados en esta síntesis están contenidos en el interior de los poros del sólido, por lo tanto la mezcla de síntesis como los productos parece tener, y tienen, el mismo comportamiento de flujo que los sólidos secos. Estas zeolitas sintetizadas por estos métodos de investigación son beta, ZSM-5, Mordenita X, Y y A las cuales han presentado eficiencias de adsorción del 90%.

Hasta octubre 2012 se han identificado 206 tipos de zeolitas según su estructura, de los cuales más de 40 son naturales; los 164 restantes sintéticos. Actualmente se están estudiando las zeolitas en procesos biológicos y mejoramiento de procesos industriales.

## 4.2. GALLINAZA

El sector avícola es la industria más dinámica de la actividad agropecuaria, esta produce subproductos, los cuales, son inadecuadamente tratados, de acuerdo a políticas nacionales para cumplir con normas internacionales, los gobiernos de los diferentes países en los cuales esta industria tiene una alta producción se exige el manejo, tratamiento y disposición final de estos residuos sólidos generados por las empresas avícolas como implementando procesos tecnológicos más eficientes y limpios.

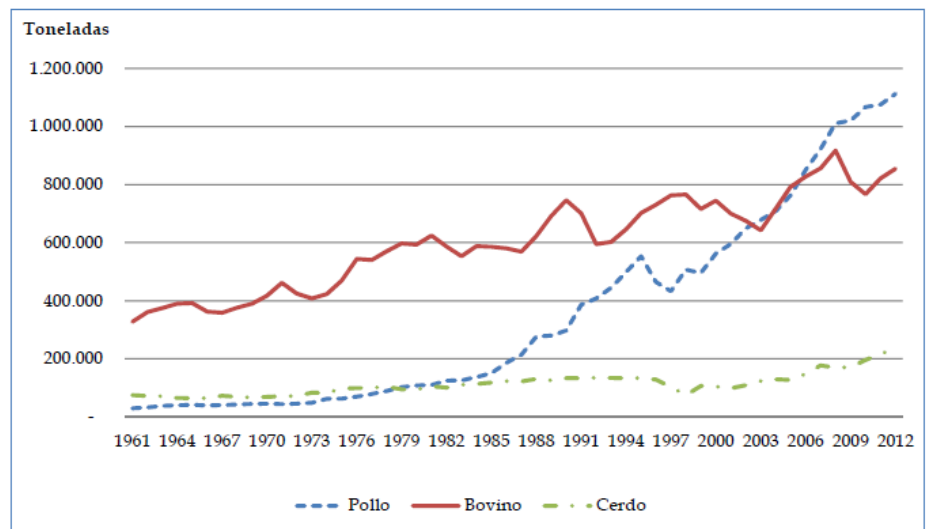
Los subproductos sólidos generados en la actividad avícola como la gallinaza y pollinaza, han tenido un gran impacto ambiental el cual es creciente debido al acelerado aumento en dicha producción. El problema de estos residuos no es solo por su composición química si no por el inadecuado uso que se le da a estos residuos causando perjuicios a la salud humana, desde diferentes ámbitos relacionados con la contaminación ambiental en las afectaciones en el suelo por infiltraciones de aguas residuales; al aire por emisiones de amoníaco y otros olores ofensivos que atraen vectores de enfermedades; al agua superficial y subterránea por descargas directas<sup>58</sup>.

Estos residuos están compuestos por materia orgánica, nutrientes que bien podría emplearse en la producción de abono orgánico y de liberación controlada, disminuyendo el impacto ambiental negativo y los beneficios económicos que esto puede traer.

En el 2006 la población avícola colombiana estaba compuesta por 380 millones de pollos y 24 millones de ponedoras, dicha población debido a la demanda de carne y huevos ha aumentado pues ha mostrado un continuo crecimiento en los últimos años entre 1980 y 2013, el crecimiento de la producción de carne de pollo tuvo un promedio anual, al pasar de 108.910 toneladas a 1.275.515 toneladas, en la figura

A tomada de se puede observar el crecimiento no solo de la producción de carne de pollo sino de cerdo y carne de res además como es lógico la producción está directamente relacionada con su consumo<sup>52,59</sup>.

**Figura 7. Grafico del crecimiento de la producción de carne, res y cerdo.**



Fuente: Fuente: Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura - FAO, <http://faostat.fao.org/site/291/default.aspx>

Fuente: DÍAZ, M. A. Determinantes del desarrollo en la avicultura en Colombia: instituciones, organizaciones y tecnología (No. 012388). Banco De La República-Economía Regional. 2014

De la misma manera si un pollo produce diariamente 150 gramos de pollinaza húmeda y cada gallina 100 gramos de gallinaza seca.

En general la pollinaza y gallinaza son estiércoles, los cuales son una mezcla de las camas de los animales con sus deyecciones, que han sufrido fermentaciones; su nitrógeno se encuentra la mayoría en forma orgánica y el fosforo y potasio está repartido equitativamente en orgánico y mineral. Aunque la composición de estos elementos suele variar dependiendo de la alimentación de las aves la cual es rica en nitrógeno pero varía en cada una de las etapas de crecimiento del ave.

La dieta proteínica de los pollos de engorde es alta en glicina y baja en arginina, lisina, metionina y cistina. Gracias a esta alimentación la pollinaza y gallinaza comparándolas con el estiércol de otros animales como oveja, bovinos y cerdo,

poseen una mayor concentración de elementos nutritivos como fósforo y nitrógeno.

La pollinaza se usa en abonos en muchos cultivos por la gran cantidad de nutrientes los cuales ayudan a mejorar el follaje de las plantas, en Colombia la mayoría de su uso se usa como producto en bruto, lo que ocasiona la pérdida de sus componentes por falta de coadyuvantes para la producción o retención de sus componentes principales, como por evaporación la pérdida de nitrógeno al mantener la pollinaza al aire libre donde se evaporan sus componentes y se lixivian con las lluvias.

El tratamiento más usado de la pollinaza es el compostaje el cual se trata en promedio de la biodegradación de microorganismos en condiciones adecuadas y temperaturas de 70-72 °C y por un periodo de 10-14 días aunque en el proceso muchos componentes se pierden por lo que no es la mejor solución al problema de contaminación de la pollinaza aunque, ayuda a manejar mejor los residuos orgánicos y a eliminar los hongos patógenos.

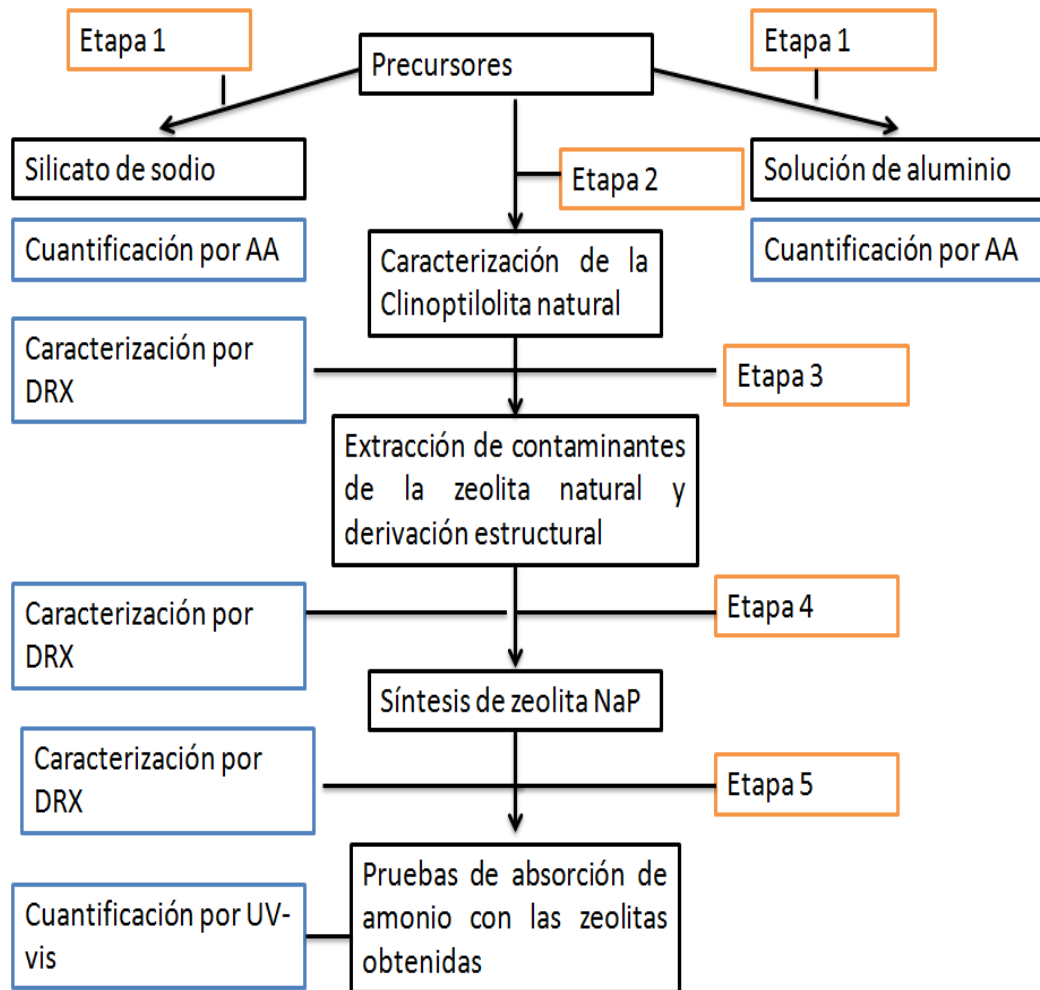
Compuestos nitrogenados originados a partir de la producción animal se deben a la digestión de las proteínas presentes en el alimento, de esta manera el nitrógeno producido durante el metabolismo de las proteínas se elimina como urea en la orina y otros compuestos nitrogenados como sales de amonio y ácido úrico en las heces, que al entrar en contacto con el aire se transforman en amoníaco o en nitratos.

El amoníaco proviene de la descomposición de ácido úrico de las excretas de las aves de engorde, esta descomposición se lleva a cabo por microorganismos que requieren un pH alcalino y temperaturas alrededor de 35 grados.

Uno de los problemas que posee el amoniaco es que si sobre pasa el límite de exposición o se elevan los niveles de este compuestos afecta directamente la salud de las aves provocando daños oculares, pulmonares, ascitis, disminución del consumo de alimento o incluso la muerte; en el hombre los altos niveles de amoniaco generan irritación en las mucosas de los ojos, boca, garganta, piel a grandes concentraciones y contamina el ambiente además genera acides del aire, agua y suelo<sup>13.14.15</sup>.

## 5. METODOLOGÍA

Figura 8. Metodología experimental.



### 5.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

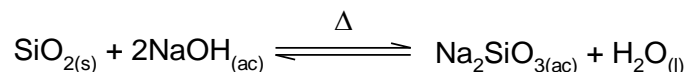
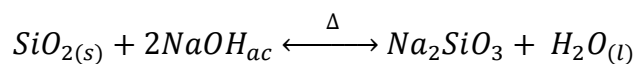
Los sólidos estudiados en la siguiente metodología se caracterizaron por difracción de rayos X de muestras policristalinas empleando un equipo BRUKER modelos D8 ADVANCE, espectroscopia infrarroja, las soluciones preparadas se

les cuantificó el Si y Al en un espectrómetro de absorción atómica Thermo Electrón S y la cuantificación de amonio se realizó por medio de UV-VIS empleando un espectrofotómetro de ultravioleta visible marca Shimadzu modelo 2401PC.

## 5.2. ETAPA 1: PREPARACIÓN DE PRECURSORES.

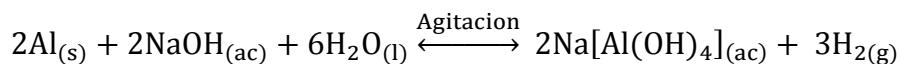
Se realizó la recolección de sílice desechada por los laboratorios de síntesis orgánica de la UIS y Aluminio post-consumo derivado de la industria de comida rápida del área metropolitana de Bucaramanga. Posteriormente las materias primas se sometieron a un tratamiento de extracción como se describe a continuación.

**5.2.1. Etapa 1.1 Silicato de sodio.** La extracción de silicio como silicato de sodio se realizó tomando 42,04g de la sílice tratada, esta sílice se hizo reaccionar estequiometricamente (**Ver reacción 1**) con NaOH 3M manteniendo en agitación a 750 rpm por 30 minutos antes de someter la solución a calentamiento durante 6 horas a 90°C. El crudo de reacción se filtró y la parte acuosa se cuantifico por **AA** empleando lámpara de Si.



**Reacción 1.** Solubilización del óxido de silicio como silicato de sodio.

**5.2.2. Etapa 1.2. Solución de aluminio.** 6.02 g de papel aluminio se hicieron reaccionar estequiometricamente (Ver **reacción 2**) con una solución de NaOH 5M. Al término de la reacción, se procede a filtrar el crudo de reacción para recuperar el extracto líquido el cual se cuantificó por **AA** empleando lámpara de aluminio.



**Reacción 2.** Solubilización de aluminio empleando hidróxido de sodio.

### **5.3. ETAPA 2: CARACTERIZACIÓN DE LA CLINOPTILOLITA NATURAL**

Una muestra 500g de zeolita natural proveniente de la mina la Segovia de Manizales, fue cuarteada y caracterizada por DRX, aplicando la identificación y cuantificación de fases cristalinas empleando los softwares comerciales *Crystallographica Search Match* y *Riqas* (Rietveld Quantitative Analysis and Whole Pattern Fitting).

### **5.4. ETAPA 3: EXTRACCIÓN DE CONTAMINANTES DE LA ZEOLITA NATURAL Y DERIVACIÓN ESTRUCTURAL.**

El material denominado zeolita natural contiene impurezas de hierro, calcio, bario, óxido de silicio, aluminio y aluminosilicatos, los cuales a través de tratamiento por lixiviación ácido y ataque con bases pueden llegar a ser retirados sin afectar la estructura zeolítica.

**5.4.1. Etapa 3.1 Lixiviación ácida.** Se partió de seis fracciones de 4g del material denominado zeolita natural, las tres primeras se trataron con 40mL de una solución de HNO<sub>3</sub> 2%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2%, HCl 4% y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2% p/v, colocando cada fracción

en un autoclave de teflón de 65mL. El autoclave 1, 2 y 3 se sometieron a 100°C por 6, 9 y 12h respectivamente, al término de cada tiempo, se filtró, lavó y secó a 90°C cada sólido, denominándolos como **ZGH7 (autoclave 1)**, **ZGH8 (autoclave 2)** y **ZGH9 (autoclave 3)**.

Posteriormente, la segunda fracción de tres muestras se sometieron a lixiviación con 40mL de una solución de HNO<sub>3</sub> 2% p/v, colocando cada mezcla en una autoclave de teflón de 65mL, sometiendo el autoclave 4, 5 y 6 a 100°C por 3, 6 y 9h respectivamente, los sólidos recuperados por filtración se denominaron **ZGH10 (autoclave 4)**, **ZGH11 (autoclave 5)** y **ZGH12 (autoclave 6)**.

**5.4.2. Etapa 3.2 Tratamiento alcalino.** Inicialmente se tomaron 2 autoclaves, los cuales se se denominaron como 1 y 2, para el autoclave **1** se tomó 1 g de la zeolita natural y se le adiciono 20mL de NaOH 1M manteniendo por 24h a 90°C, para el autoclave **2**, se tomaron 4g de zeolita natural y se les adiciono 20 mL de NaOH 2M a 100°C hasta casi sequedad, seguidamente se introdujo en un horno a 500°C. Los sólidos resultantes de los ensayos se filtraron y se marcaron como **ZGH14 (autoclave 1)** y **ZGH61 (autoclave 2)**

## **5.5. ETAPA 4: SÍNTESIS DE ALUMINO SILICATOS A PARTIR DE LA CLINOPTILOLITA.**

Se tomaron 12 autoclaves de teflón de 65ml, a cada uno se le agrego 1g de zeolita natural, a los 6 primeros se les agrego 10mL de silicato de diferentes concentraciones tal como se indica en la **tabla 2**, dichos autoclaves se denominaron como 1, 2, 3, 4, 5, 6.

A los otros seis se les agrego aluminato de diferentes concentraciones tal como se indica en la **tabla 2** los cuales se denominaron 7, 8, 9,10, 11, 12.

Al finalizar la adición del aluminato y silicato en los autoclaves se agitaron por 30min, luego se dejaron a temperatura ambiente por 24 horas, al término de ese tiempo se sometieron a 90°C por 16h (autoclaves **1, 4, 7 y 10**), por 24h (**2, 5, 8, y 11**) y por 40h (Autoclaves **3, 6, 9 y 12**). Los sólidos que se recuperaron de este proceso se denominaron **ZGH29** (autoclave **1**), **ZGH30** (autoclave **4**), **ZGH31** (autoclave **7**), **ZGH32** (autoclave**10**), **ZGH33** (autoclave **2**), **ZGH34** (autoclave**5**), **ZGH35** (autoclave **8**), **ZGH36** (autoclave **11**), **ZGH37** (autoclave**3**), **ZGH38** (autoclave**6**), **ZGH39** (autoclave **9**) y **ZGH40** (autoclave **12**).

**Tabla 2. Síntesis de materiales zeolíticos, concentraciones de silicatos y aluminato utilizados en cada autoclave.**

<b>Autoclave</b>	<b>Concentración de silicato</b>
1,2,3	35390,45ppm
4,5,6	25000,00ppm
<b>Autoclave</b>	<b>Concentración Aluminato</b>
7,8,9	98273,14 ppm
10,11,12	60000,00 ppm

**5.5.1. Etapa 4.1 Síntesis de zeolita NaP.** En esta etapa se realizaron cuatro ensayos, en el primero el autoclave se identificó como **1**, en el cual se tomó un gramo de clinoptilolita, esta se mezcló en un mismo recipiente con silicato y aluminato en relación Si/Al 12.5.

Para los siguientes tres ensayos, cada autoclave se marcó como **2, 3 y 4**, se siguió el mismo procedimiento que se realizó con **1**, pero agregándoles 6,5mL de los siguientes solventes orgánicos: autoclave **2 etanol**, **3 acetona** y **4 metanol** de tal manera que el solvente orgánico constituyera el 10% del volumen de reacción en el autoclave.

Posteriormente se agitaron constantemente durante 30 minutos los cuatro autoclaves, se sometieron luego a un proceso de maduración a temperatura ambiente, seguidamente a envejecimiento por 24 horas a 90°C y finalmente se realizaron 4 adiciones de 2ml de aluminato a 94862ppm cada 24 horas, manteniendo la temperatura a 90°C.

Una vez terminado el proceso se retiró la fuente de calor de los reactores de la síntesis, los productos se filtraron y se guardaron aguas madres. Los sólidos obtenidos se lavaron con agua tipo, se secaron a 90 °C y molturaron para análisis por DRX los cuales fueron denominados como **ZGH65** (autoclave 1), **ZGH66** (autoclave 2), **ZGH67** (autoclave 3) y (**ZGH68** autoclave 4)

## **5.6. ETAPA 5: PRUEBAS DE ABSORCIÓN DE AMONIO CON LAS ZEOLITAS OBTENIDAS**

A partir de muestras de pollinaza frescas, tomadas representativamente de galpones de la granja Villa Claudia ubicados en Lebrija-Santander se procedió a la medición de amoniaco volatilizable y lixiviable.

La cuantificación de amonio fue basada en la formación de un complejo que se forma con amoniaco y salicilato, el cual posee un máximo de absorción a 653 nm, siguiendo la metodología descrita por Ling, T. L., Ahmad (2011) y Alvaro Amaya (2013).

Para los primeros ensayos ello se partió de muestras de 2g gallinaza, a los cuales se les cuantificó la cantidad de amoniaco máximo volatilizable y el lixiviable en aguas de lavado de gallinaza pura las cuales se realizaron por triplicado, luego a 2g de gallinaza se mezcló con el sólido obtenido denominado como ZGH65 luego de 24h de haber realizado dicha mezcla se procedió a cuantificar la cantidad de

amonio volatilizable y lixiviable, Cada uno de los ensayos de denominación tal como se observa en la tabla 3.

**Tabla 3. Composición de los ensayos de amonio volatilizable y lixiviable .**

<b>MUESTRA</b>	<b>g DE POLLINAZA</b>	<b>g DE ZEOLITA</b>
V1a	2	0
V1b	2	0,1
VL1a	2	0
VL1b	2	0,1
L1a	2	0
L1b	2	0,1

Cada ensayo que contenga la letra v es debido a que se les cuantificó el amonio volatilizable y L si se le cuantificó el lixiviable.

Posteriormente se prepararon diez ensayos en los cuales se mezclaron en diferentes proporciones la gallinaza con el sólido obtenido denominado como ZGH65 tal como se muestra en la tabla 4, luego de 24h horas a cada ensayo se le tomó un espectro de IR, por último, estos se dejaron en añejamiento y se les realizó las mismas pruebas con el fin de cuantificar el amonio volatilizable y lixiviable retenido por la zeolita luego 50 días.

**Tabla 4. Composición de las mezclas de zeolita y pollinaza para el estudio de retención de amonio luego de 50 días.**

<b>Número de Ensayo</b>	<b>Muestra</b>	<b>g de Pollinaza</b>	<b>g de Zeolita</b>
<b>1</b>	F1Vz	2	0
<b>2</b>	F1Lz	2	0
<b>3</b>	Ms4V	2	0,5
<b>4</b>	Ms4L	2	0,5
<b>5</b>	Ms5V	4	1
<b>6</b>	Ms5L	4	1
<b>7</b>	Ms6V	2	1
<b>8</b>	Ms6L	2	1
<b>9</b>	Ms7V	4	2
<b>10</b>	Ms7L	4	2
<b>11</b>	Ms8V	1	0,1
<b>12</b>	Ms8L	1	0,1
<b>13</b>	Ms9V	2	0,2
<b>14</b>	Ms9L	2	0,2
<b>15</b>	Ms10V	1	0,7
<b>16</b>	Ms10L	1	0,7
<b>17</b>	Ms11V	2	1,4
<b>18</b>	Ms11L	2	1,4

## 6. ANÁLISIS Y RESULTADOS

### 6.1. ETAPA 1: PREPARACIÓN DE PRECURSORES.

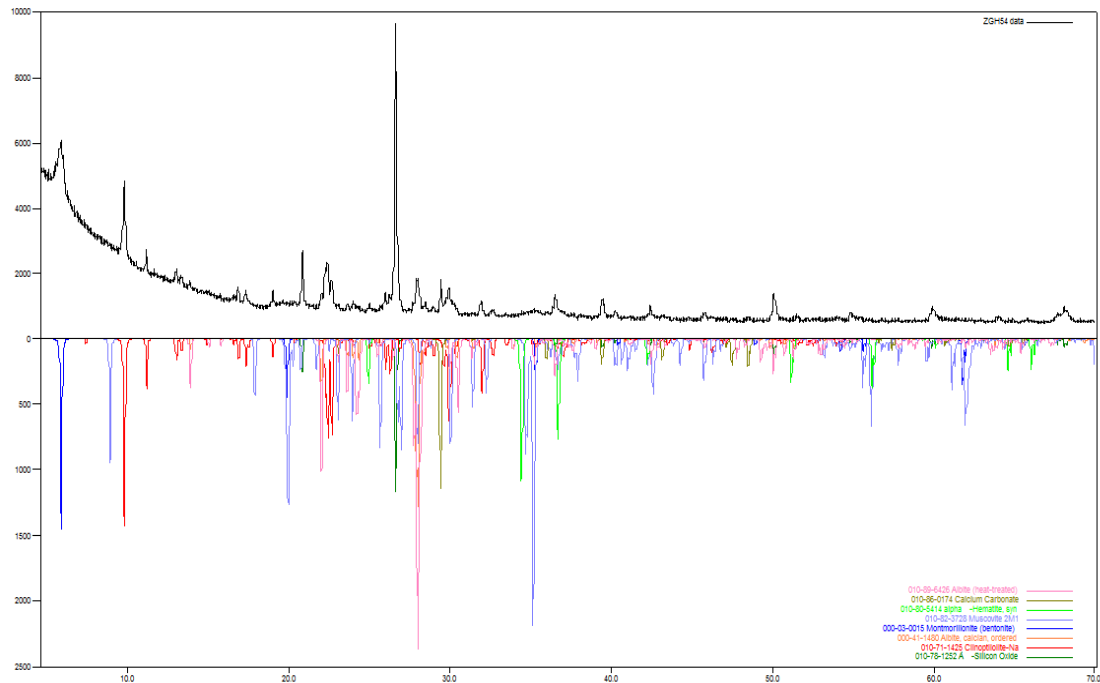
La síntesis del silicato de sodio a partir de sílice residual permitió obtener una solución de silicio de concentración **98273.14**, mientras que para el aluminio la concentración obtenida fue de **35390.45**, estas concentraciones se encuentran dentro de los rangos ya publicados (Andrea Aparicio 2013, Alvaro Amaya 2015)<sup>35,61</sup>

### 6.2. ETAPA 2: CARACTERIZACIÓN DE LA CLINOPTILOLITA NATURAL

La muestra cuarteada del material obtenido de la mina Segovia, permitió la identificación de las fases Cristalinas de Cuarzo, Clinoptilolita, Albita,

Monmorillonita, Muscovita, Hematita y Calcita, Ver **Figura 9**. Lo anterior corrobora que el material tomado de la Mina Segovia, es de carácter sedimentario y contiene la fase zeolitica clinoptilolita.

**Figura 9. Análisis cualitativo para la identificación de las fases cristalinas de la zeolita Natural.**



Con el fin de establecer la concentración de la fase cristalina de zeolita natural en el material se realizó un refinamiento por mínimos cuadrados empleando el método de Rietveld, obteniendo los resultados relacionados en la **Tabla 5**. A partir de los cuales se puede establecer que el material natural contiene un 43,8% de zeolita tipo Clinoptilolita con relación molar Si/Al de 4,26, lo cual, la convierte en un material con buena capacidad para albergar en sus cavidades materiales orgánicos que promuevan interacciones del tipo Vander Walls y adicionalmente capacidad de recibir cationes compensadores de la carga negativa derivada por la presencia del aluminio en la red estructural.

**Tabla 5. Análisis cuantitativo de clinoptilolita pre-modificada**

	FASE	PDF	NOMBRE	CUANTITATIVO
Cristalino	SiO <sub>2</sub>	000-85-0796	Cuarzo	25,2%
	Na <sub>2.88</sub> K <sub>0.37</sub> Mg <sub>0.80</sub> Ca <sub>0.84</sub> Ba <sub>0.15</sub> (Al <sub>6.84</sub> Si <sub>29.16</sub> O <sub>72</sub> ) (H <sub>2</sub> O)	000-80-0464	Clinoptilolita	43,8%
	Na(Al Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	000-84-0752	Albita	2,8%
	Ca <sub>0.2</sub> (Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> · 1/4H <sub>2</sub> O	000-13-0135	Montmorillonita	4,8%
	K <sub>0.77</sub> Al <sub>1.93</sub> (Al <sub>0.5</sub> Si <sub>3.5</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	000-70-1869	Moscovita	N.C
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	000-89-8103	Hematita	N.C
	CaCO <sub>3</sub>	000-72-1214	Calcita	0,3%
	Total Cristalino			
Amorfos y otros				23,1%

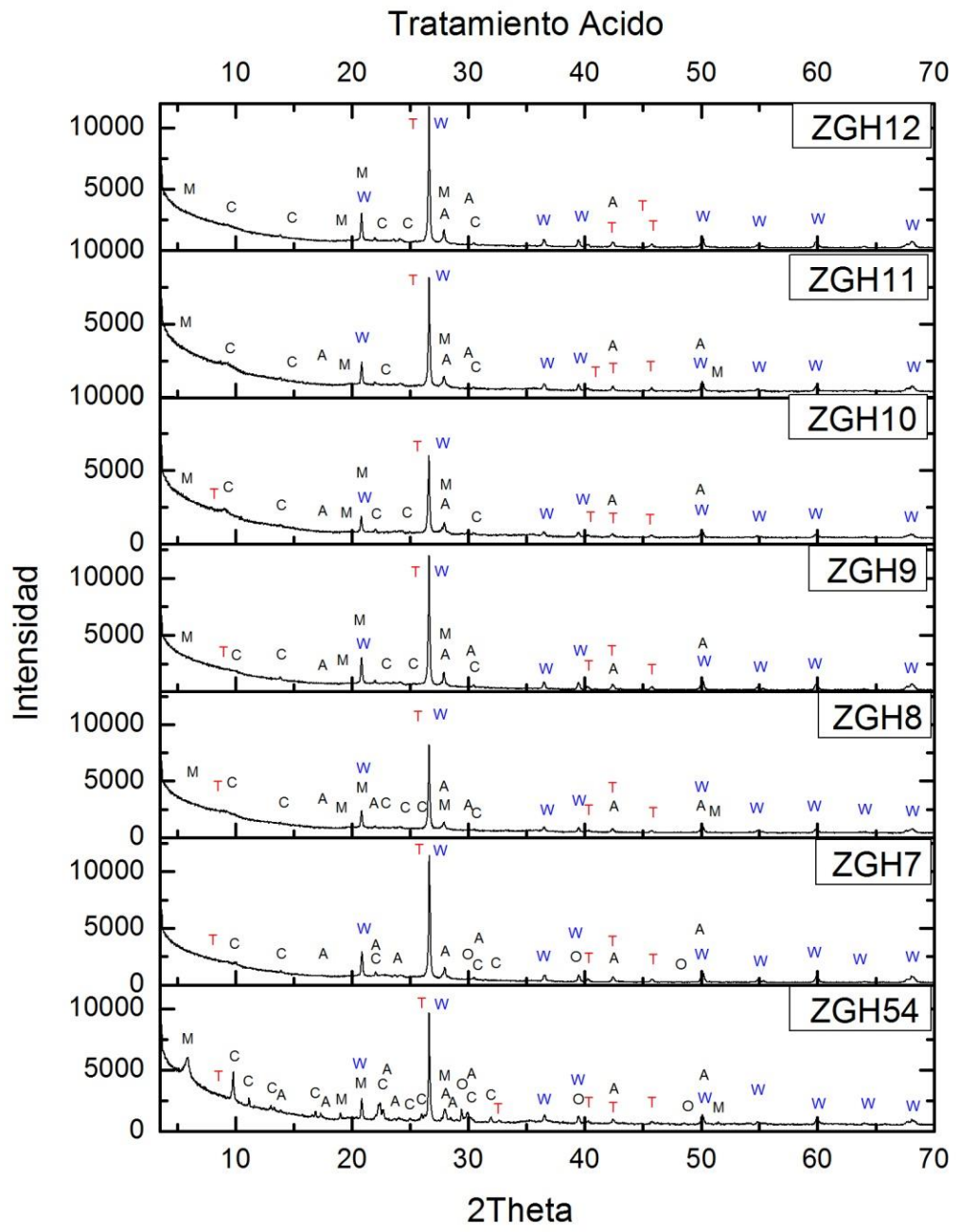
De la **Tabla 5** se puede establecer adicionalmente que la zeolita natural presenta fases alternas como los aluminosilicatos Albita y Muscovita, contaminantes de hierro representados por la Hematita, carbonatos de calcio y cuarzo que es el mayor contaminante. Lo anterior puede afectar sus propiedades y uso en la agricultura, ya los contaminantes generan interfaces de contacto que puede llegar a obstruir las cavidades y/o superficies del material zeolítico.

### **6.3. ETAPA 3. EXTRACCIÓN DE CONTAMINANTES DE LA ZEOLITA NATURAL Y DERIVACIÓN ESTRUCTURAL.**

**6.3.1. Etapa 3.1. Lixiviación ácida.** Al tratar con las soluciones de HNO<sub>3</sub> 2%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2%, HCl 4% y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2% p/v se estableció la eliminación de contaminantes de hierro, carbonatos de calcio, eliminación o disminución del tamaño del cristalito en la fase de montmorillonita, pero con alta pérdida de cristalinidad del material zeolítico de interés Clinoptilolita, tal como se evidencia en la Figura 10 al comparar los perfiles de la zeolita natural (**ZGH54**) con los de la lixiviación por 3h (**ZGH7**), 9h(**ZGH8**) y 12h (**ZGH9**), lo anterior permite concluir que al tratar los materiales con la mezcla de los tres ácidos no se logra sostener la buena cristalinidad del

material zeolítico de la clinoptilolita ( $\text{Na}_{2.88}\text{K}_{0.37}\text{Mg}_{0.80}\text{Ca}_{0.84}\text{Ba}_{0.15} (\text{Al}_{6.84}\text{Si}_{29.16}\text{O}_{72}) (\text{H}_2\text{O})$ ) esto se puede deber a la multiplicidad de cationes que presenta el material zeolítico que contiene la muestra natural, lo anterior genera sales alternas como los cloruros y sulfatos de bario y magnesio, que son fuente de amorficidad estructural debido a su accionar como ácidos y bases de Lewis. Para reducir este efecto se optó por realizar la digestiones solo con el ácido nítrico por 3h (**ZGH10**), 6h (**ZGH11**) y 9h (**ZGH12**), de los cuales se logró de las fases hematita, albita, montmorillonita y calcita, con una disminución menor en la intensidad de la clinoptilolita, lo anterior permitió establecer que el tratamiento con ácido nítrico facilita la eliminación de minerales alternos presentes en la muestra natural, pero aún se pierde cristalinidad del material. El mejor tratamiento es con ácido nítrico por 3h a 90°C en el autoclave de teflón, ya que es el perfil en el que la clinoptilolita (**C**) pierde menos intensidad. Ver Figura 10.

**Figura 10. Lexiviación ácida, Albita A, Clinoptilolita C, Montmorillonita M, Calcilita O, Moscovita T, Cuarzo W**





muestra y la eliminación de impurezas como la hematita, la montmorillonita, con una leve disminución de la presencia de la clinoptilolita, además se evidencia la formación de aluminosilicatos de magnesio hierro y calcio, al tratar la muestra con la base y a 500°C (**ZGH61**) se evidencio que el material pase hacer amorfo, es decir que todas las fases cristalinas están perdiendo orden estructural y además se logra la presencia de fases zeolíticas del tipo P, las cuales son de gran aplicación en la agricultura.

#### **6.4. .ETAPA 4. SÍNTESIS DE ALUMINO SILICATOS A PARTIR DE LA CLINOPTILOLITA**

Con el fin de purificar o transformar la zeolita natural a materiales zeolíticos útiles para la agricultura se realizaron adiciones de silicato y aluminato a las muestras, las de silicato muestras **ZGH29, ZGH30 y ZGH31, se les adiciono silicato de 35000mg/L, y las muestras ZGH32, ZGH33 y ZGH31 de 25000mg/L** permitieron evidenciar la formación de zeolitas tipo Analcima cuando se empleó silicato de 35000 mg/L y cuando se usó silicato de 25000mg/L muestra la formación de zeolitas tipo P ver Figura 12a. Para el caso de la adición de aluminato de sodio concentrado de 98273mg/L se evidencia en los solidos **ZGH35, ZGH36, ZGH7**, la formación de zeolitas tipo Sodalita se evidencio la formación de zeolitas Sodalita y para el uso de silicato diluido de 60000mmg/L se observa la formación de zeolitas tipo Faujacita y LTDA, para las muestras **ZGH38, ZGH39 y ZGH40** tal como se muestra en la Figura 12b.

Figura 12. Síntesis de aluminio silicatos a partir de adiciones de silicato a la zeolita natural Tratamiento Alcalino de la zeolita natural.

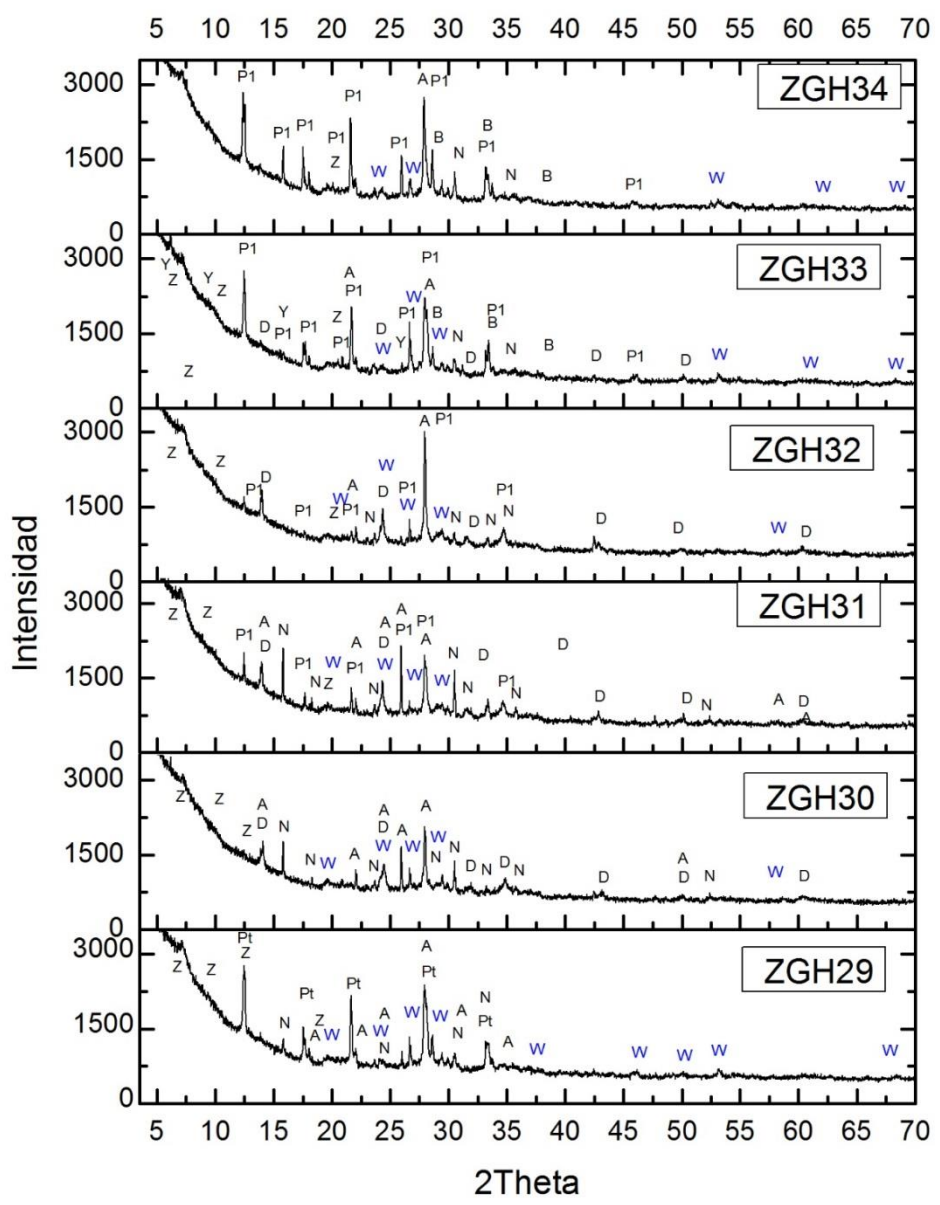
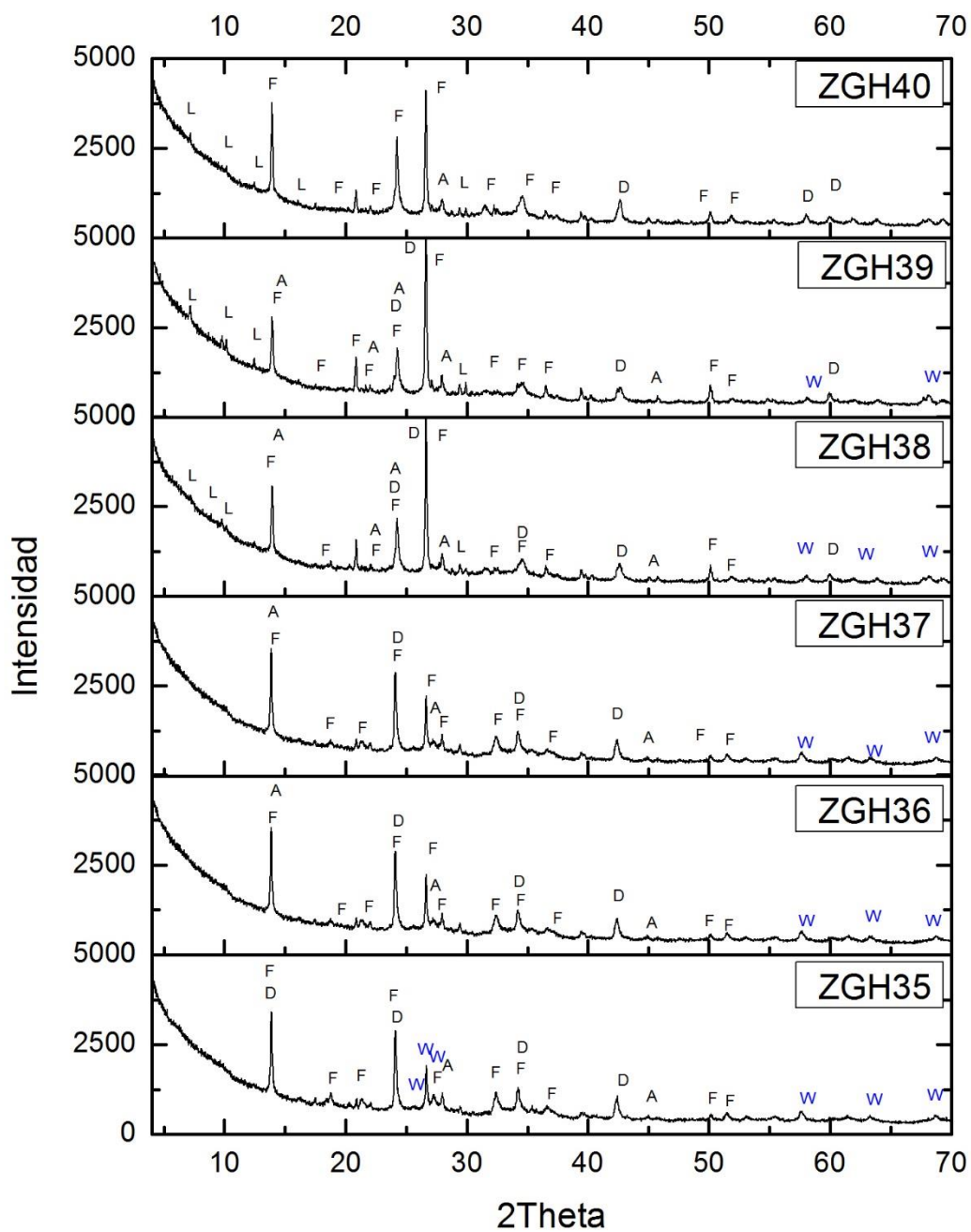
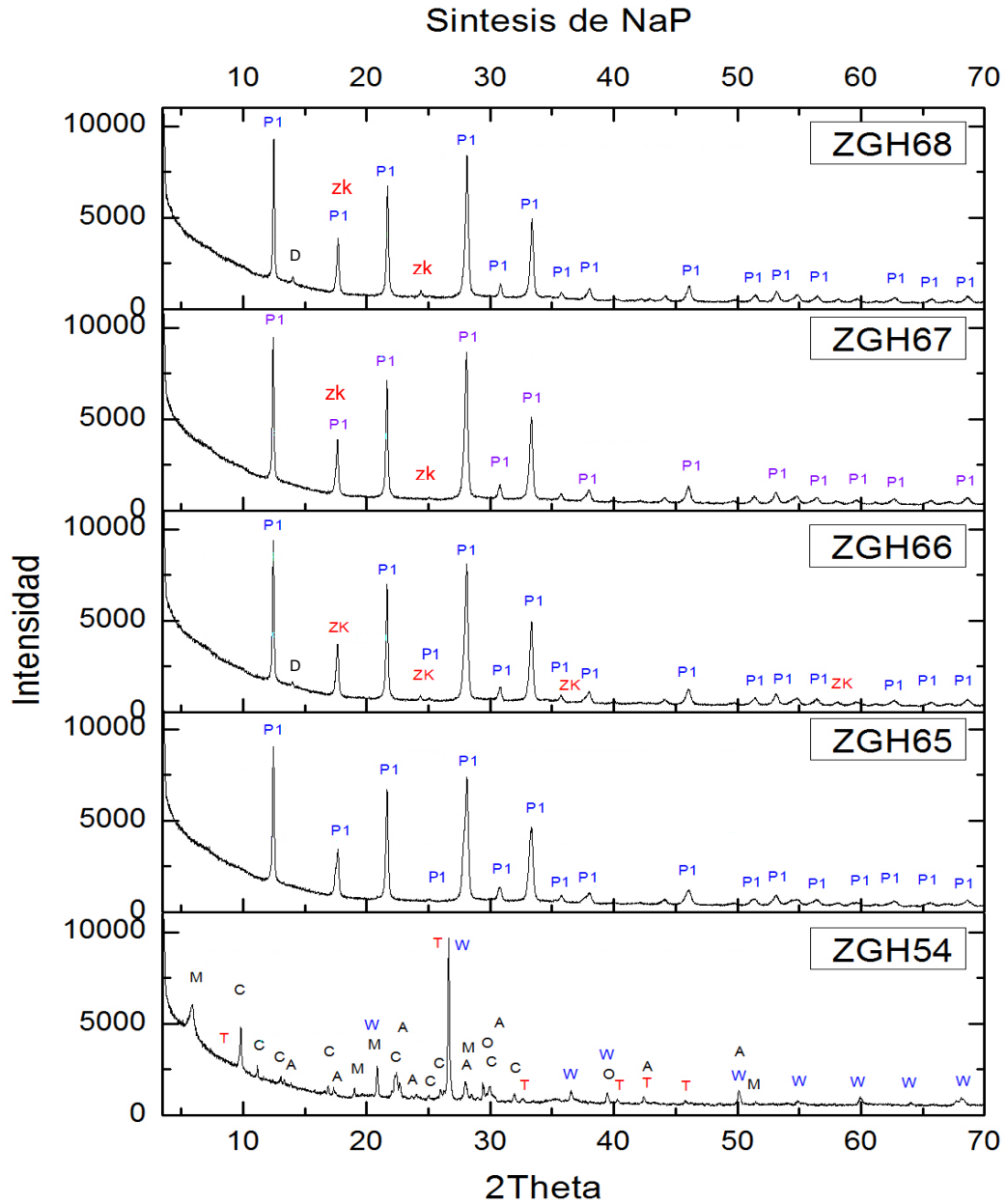


Figura 13. Síntesis de aluminosilicatos a partir de adiciones de Aluminato a la zeolita natural. *Tratamiento Alcalino de la zeolita natural.*



**6.4.1. Etapa 4.1. Síntesis de zeolita NaP.** Al establecer la facilidad de transformar el material a zeolita natural a zeolitas del tipo NaP al agregarles soluciones básicas de silicio y aluminio, se optó por buscar la síntesis de una sola fase agregando los precursores de aluminio y silicio en una relación molar Si/Al de 12,5 (**ZGH65**) ver **Figura 14**, logrando obtener la zeolita NaP pura, es decir que todos los minerales de la zeolita natural se transformaron en zeolita del tipo NaP, esto se logra debido a la buena capacidad amorfisante de la base de los precursores para las fases de cuarzo y aluminosilicatos (albita, muscovita, montmorillonita), logrando que los núcleos zeolíticos formados por los precursores en el primeros minutos de la adición adhieran durante el proceso de envejecimiento los tetraedros destrozados de las estructuras de las minerales originales de la muestra zeolita natural.

Figura 14. Síntesis de la zeolita NaP. ZGH65 Zeolite P1.



Con el fin de mejorar la cristalinidad del material zeolítico sintetizado y evaluar la influencia de mayores presiones en el envejecimiento se optó por agregar volúmenes conocidos de solventes orgánicos con punto de ebullición por debajo de la temperatura de envejecimiento (Etanol **ZGH 66**, Acetona **ZGH 67**, Metanol

**ZGH 68)** en los cuales se estableció que no genera mejoramiento en la cristalinidad del material, si no que conlleva a la presencia otras fases zeolíticas de como la zeolita ZK que son de mayor relación molar Si/Al que la zeolita NaP.

## **6.5. ETAPA 5: PRUEBAS DE ABSORCIÓN DE AMONIO CON LAS ZEOLITAS OBTENIDAS**

**Pruebas con gallinaza (generación de amonio por la gallinaza y absorción de amonio por las zeolitas).**

A la gallinaza fresca y homogenizada se le realizo los siguientes estudios:

### **Matrices acuosas**

La gallinaza se representara como (Ga). De Ga se tomaron las siguientes cantidades:

- 1)1g de Ga
- 2)1g de Ga (más 0,2g ZGH65)
- 3)2g de Ga (más 0,4g ZGH65)

A estas tres matrices de estudio se le agrego 20 ml de agua tipo 1 a cada una, luego se agito por 30 minutos cada solución, para dejarlas en reposo por 24 horas y finalmente se filtró.

A las soluciones resultantes de estos tres ensayos se les realizo un barrido de máximo de absorción por UV-Vis.

### **Gallinaza Fresca**

Se tomaron 2 muestras de gallinaza fresca y una de ellas se mezcló con zeolita y luego de 24 horas se les realizo el respectivo extracción y estudio de amoniaco volatilizable y lixiviado (cada ensayo de gallinaza fresca pura se realizó por

triplicado) y los volúmenes recuperados luego del estudio se registran en la **tabla 6**.

**Tabla 6. Estudio de Nitrógeno amoniacal en Volátiles (V) y lixiviados (L) para la gallinaza fresca**

<b>Muestra</b>	<b>g de Gallinaza</b>	<b>g de Zeolita</b>	<b>Volumen (ml)</b>
V1a	2	0	24,000
V1b	2	0,1	23,500
L1a	2	0	24,000
L1b	2	0,1	23,000

La composición de cada una de las muestras, los volúmenes de las soluciones obtenidos al finalizar la extracción de amoniaco y los resultados se mostraran en la tabla 4 y 7 respectivamente.

### **Matriz solida Ms**

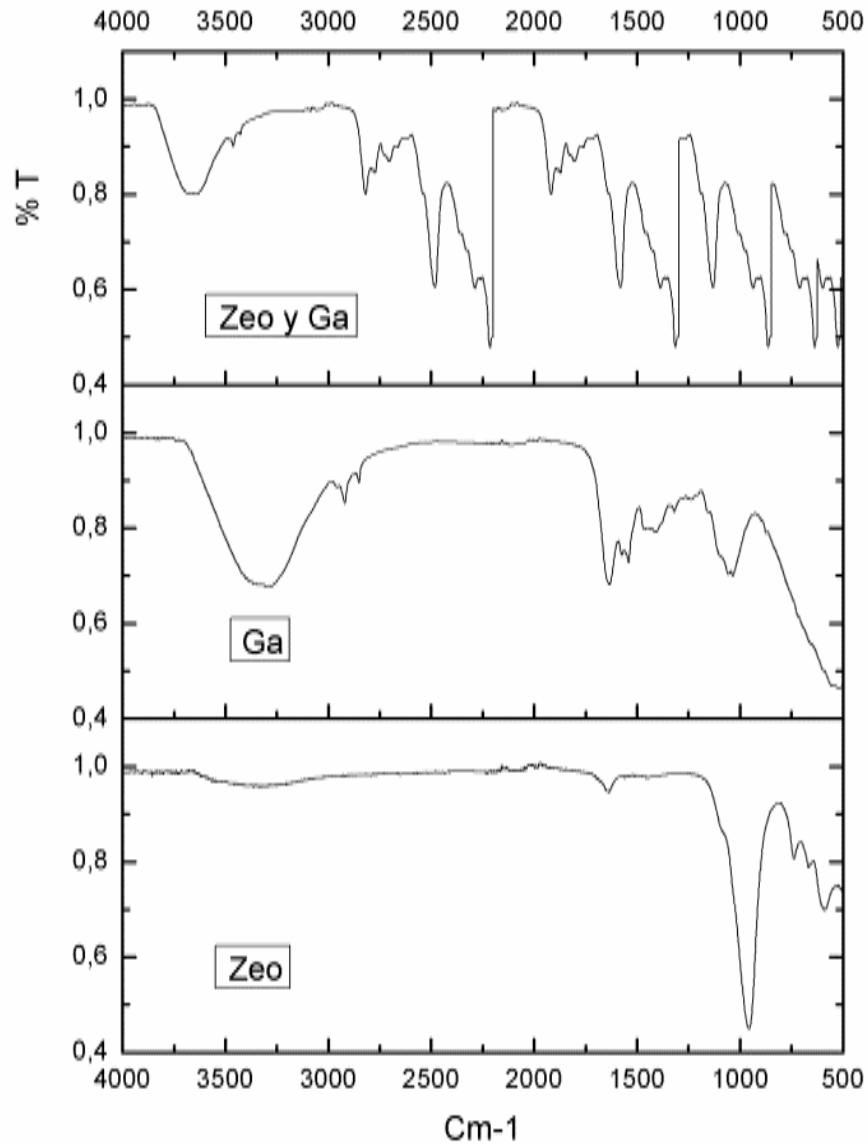
Las mezclas solidas se homogenizaron y se dejaron selladas por 24 horas, luego de este tiempo se les tomo su respectivo IR se volvieron a sellar y luego de 50 días (un mes y 20 días) aproximadamente se realizaron los respectivos estudios de amoniaco volatilizable y lixiviado. Registrando los volúmenes descritos en la tabla 10

**Tabla 7. Estudio de Nitrógeno amoniacal de muestras Ms**

<b>Muestra</b>	<b>g de Gallinaza</b>	<b>g de Zeolita</b>	<b>Volumen (ml)</b>
F1Vz	2	0	22,000
F1Lz	2	0	23,600
Ms4V	2	0,5	23,700
Ms4L	2	0,5	22,500
Ms5V	4	1	23,900
Ms5L	4	1	23,500
Ms6V	2	1	21,000
Ms6L	2	1	23,000
Ms7V	4	2	21,600
Ms7L	4	2	23,500
Ms8V	1	0,1	23,000
Ms8L	1	0,1	22,200
Ms9V	2	0,2	22,800
Ms9L	2	0,2	22,500
Ms10V	1	0,7	22,200
Ms10L	1	0,7	23,000
Ms11V	2	1,4	22,600
Ms11L	2	1,4	23,500

Al registrar los espectros de IR de la zeolita, la gallinaza y la mezcla zeolita gallinaza se evidencio que la mezcla zeolita gallinaza muestra las bandas características de enlaces N-H de diversa naturaleza alrededor 2700-2800cm<sup>-1</sup> tal como se muestra en la **figura 15**).

Figura 15. Comparación de los espectros IR para zeolita gallinaza y combinación de ambas.



En el espectro se observa en el marcado como **ZEO** que es la zeolita activada (calentada para retirar el agua) una banda intensa entre 950 y 1100  $\text{cm}^{-1}$  en esta banda se encuentran las tensiones Si-O características de la sílice y de los silicatos, en esta zona también aparecen las bandas de absorción debidas a vibraciones de grupos hidroxilo presentes en los oxihidróxidos de aluminio

características del enlace Al-O de los aluminosilicatos, las pequeñas señales entre 650 y 750  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de tensión del enlace Al-O.

En el espectro marcado como Ga la señal ancha alrededor de 3250 y 3500 es correspondiente a agua ya que la gallinaza fresca es bastante húmeda, además, el pico posee un pequeño hombro el cual puede atribuirse a la banda de estiramiento del enlace N-H ya sea de aminas o amoniaco (o ion amonio), en 1510-1620 se observa una por deformación de enlace N-H, en 1665-1725 por estiramiento de C=O, en 1450-1470 tijera de  $\text{CH}_3$  y estiramiento de C-H en 1640-1725; de la misma manera los dos pequeños picos poco antes de 3000 se pueden atribuir a estiramiento de  $\text{CH}_3$  o  $\text{Csp}^2\text{H}$ .

La señal alrededor de 1000 puede ser atribuida a los enlaces de tensión de C-O (1030-1200), de la misma manera a por deformación (terminal) de enlaces C=C (909-1000) y también a enlaces de Si-O debido al tamo que posee la gallinaza.

En el espectro de IR marcado como Zeo y Ga, se puede observar que la banda del espectro Ga disminuye y sufre un corrimiento hacia números de onda cerca de los 3700 lo que indica la presencia indiscutible del enlace N-H ya que no está solapada con el hidroxilo como si lo estaba en el espectro marcado como Ga, además en 1510-1620 se observa uno por deformación de enlace N-H, en 1665-1725 que se intensifica comparada con la del espectro de Ga aunque sufre un leve corrimiento.

Las demás señales son debidas a compuestos orgánicos que para este estudio no son de interés.

Como se puede observar debido a que la gallinaza es una muestra solida no homogénea ya que no se puede llegar a un tamaño de partícula uniforme sin alterarla, no se observan las vibraciones de varios de sus grupos funcionales

presentes pero al mezclarse con la zeolita debido a que esta presenta un tamaño más uniforme permite observar mejor sus grupos además que la zeolita podría estar adsorbiendo varios de estos compuestos en su superficie lo que explicaría por qué se observan más señales en el espectro IR de la zeolita mezclada con la gallinaza.

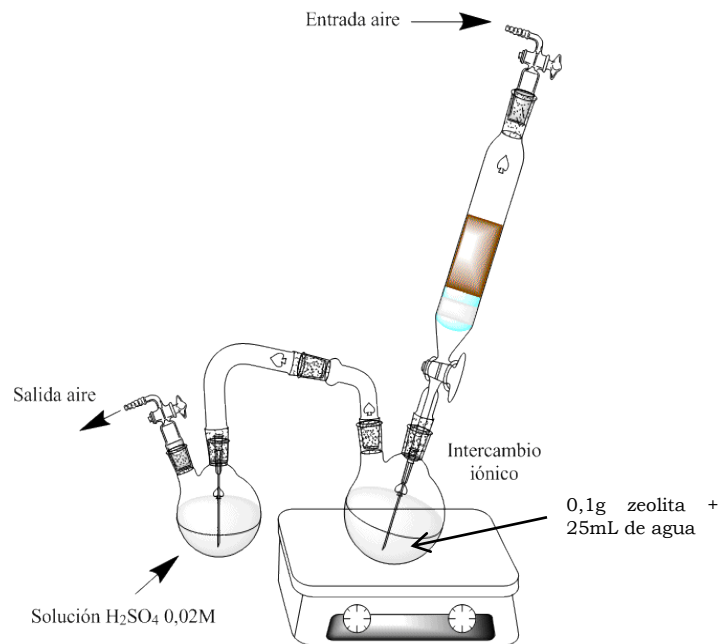
### **Amoniacos volatilizable y lixiviado**

Se realizó el estudio de volátiles y lixiviados.

Para las pruebas de volátiles y lixiviados se tomó una determinada cantidad de gallinaza y se coloca sobre una bureta con un cilindro de vidrio con llave y se tapa, en la parte superior, se conecta a una bomba que genera un flujo de aire de 2 litros por minuto y por el otro extremo la bureta se conectara a un balón con una solución, sumergida de tal manera que el aire burbujee sobre la solución.

Una vez terminado este proceso de extracción de amonio de la gallinaza se cuantificara el contenido de nitrógeno amoniacal de tal manera que se cuantifique cuanto amonio (lixiviado o volatilizable es capaz de retener la solución), el montaje se muestra a continuación en la **figura 16**.

**Figura 16. Montaje para el estudio de la absorción de nitrógeno amoniacal volatilizable o lixiviado de la gallinaza mezclada con o sin zeolita.**



Fuente: RRUFF.GEO. *Programa Mercury 3.3*. [en línea] [citado 10 de diciembre de 2015] Disponible en: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>

Para el estudio de lixiviados se dejó que 25 ml de agua pasaran a través de la gallinaza arrastrando todo los compuestos solubles en agua y se depositaran sobre un balón que contenía una solución 1 (de ácido sulfúrico o zeolita agua según el caso). Estos lixiviados empujados al balón con el flujo de aire y para el estudio de volátiles los gases que emanan de la gallinaza se empujan por el flujo de aire ya mencionado y se hace burbujear sobre la solución 1; cada solución se filtrara luego de finalizar el estudio con el fin de retirar cualquier solido presente en la solución el volumen obtenido luego de la filtración se observan en la tabla 9 y 10.

#### **Etap 5: Pruebas de absorción de amonio con las zeolitas obtenidas**

A partir de soluciones estándares se prepararon los respectivos patrones para las determinadas curvas de calibración (**tabla 8**) y luego se procedió a la medición de

la concentración de las muestras de estudio de volátiles y lixiviados, los resultados se registran en las tablas 11, 12 y 13.

**Tabla 8. Curvas de calibración y medición de la concentración de amonio de las diferentes muestras**

Concentración de patrones ppm Curva 1	Absorbancia	Concentración de patrones ppm Curva 2	Absorbancia
0	0	0	0
0,1	0,099	0,1	0,087
0,3	0,232	0,3	0,22
0,6	0,473	0,6	0,477
0,9	0,63	0,9	0,639
1,2	0,85	1,2	0,87
y= 0,6949x + 0,0216 : R <sup>2</sup> = 0,9962		y = 0,7175x + 0,0114 : R <sup>2</sup> = 0,9969	

Realizando los cálculos a partir de la curva de calibración para cada uno de los patrones se calculó la concentración de las respectivas muestras realizando las conversiones respectivas teniendo en cuenta los factores de dilución de las muestras,

Las muestras de gallinaza fresca originales, se tomó 0,5 mililitros y se llevaron a 5 mililitros excepto la muestra V1a que se llevó a 8 mililitros. Luego de estas nuevas soluciones se tomó 0,1 mililitro y se llevaron a 2,5 mL.

Para las muestras Ms se tomó 0,1mL de las soluciones originales y se llevaron a 5,5 mililitros y luego estas nuevas soluciones se toma 0,1 mililitros y se llevaron a 7 mililitros. El respectivo cálculo se muestra a continuación y los resultados se presentan en la **tabla 4**.

El procedimiento de los cálculos de mostrará para la muestra de gallinaza fresca V1a con una absorbancia promedio de 0,466.

$A = 0,6949X + 0,0216$  donde A es la absorbancia y X la concentración en partes por millón a partir de la absorbancia de la muestra se puede despejar la concentración de la siguiente manera.

$$X = \frac{A - 0.0216}{0.6649}$$

Reemplazando la absorbancia obtenemos la concentración de la muestra diluida.

$$X = \frac{0.466 - 0.0216}{0.6649}$$

$$X = 0.6683ppm$$

Como ya se mencionó antes la muestra fue diluida de la original con 0,1 ml a 8 ml y esos 8 ml 0,1 se diluyo a 2,5, entonces el factor de dilución (FD).

$$FD = \frac{2.5ml * 8ml}{0.5ml * 0,1ml}$$

$$FD = 4000$$

La concentración de la solución original se calcula multiplicando la concentración ya hallada como  $X = 0,6683$  multiplicada por el FD.

$$C = X * FD = 4000$$

$$C = 0,6683ppm * FD = 2673,4847$$

Y ya que la solución original se obtuvo 24 ml (**tabla 7**) los miligramos de amoníaco totales presentes en la muestra eran.

$$2673,4847 \text{ ppm} = 26.02 \text{ mg/l}$$

$$mg_{De \text{ amoniaco}} = \frac{2673.4847 \text{ mg}}{t} * 0.0235t$$

$$mg_{De \text{ amoniaco}} = 64.164 \text{ mg}$$

Los resultados se muestran a continuación **tabla 9. y tabla 10.**

**Tabla 9. Resultados de la cuantificación de los volátiles y lixiviados de la gallinaza fresca.**

Muestras	A1	A2	A3	Promedio	Varianza	Desviación estandar
V1a	0,462	0,468	0,469	0,4663	9,55556E-06	0,0030
L1a	0,508	0,51	0,516	0,5113	1,15556E-05	0,0033
V1b	-----	-----	-----	0,642	-----	-----
L1b	-----	-----	-----	0,562	-----	-----

**Tabla 10. Resultados de la cuantificación de amonio para las muestras de gallinaza fresca basadas en la curva de calibración 1 y para las muestras Ms basados en la curva de calibración 2.**

Muestra	A	Concentración	FD	Cx <sub>FD</sub>	V(L)	mg=Cx <sub>FD</sub> xV(L)
V1a	0,4660	0,6684	4000,0000	2673,4847	0,0240	64,1636
V1b	0,6420	0,9331	2500,0000	2332,6816	0,0235	54,8180
L1a	0,5620	0,8128	2500,0000	2031,8845	0,0230	46,7333
L1b	0,5110	0,7361	2500,0000	1840,1263	0,0240	44,1630
F1Vz	0,2024	0,2662	3850,0000	1024,8780	0,0220	22,5473
F1Lz	0,2328	0,3085	3850,0000	1187,7854	0,0236	28,0317
Ms4V	0,3562	0,4790	3850,0000	1676,5073	0,0237	43,7065
Ms4L	0,3117	0,4169	3850,0000	1459,2976	0,0225	36,1176
Ms5V	0,3562	0,4790	3850,0000	1676,5073	0,0239	44,0754
Ms5L	0,2935	0,3931	3850,0000	1513,6000	0,0235	35,5696
Ms6V	0,3334	0,4452	3850,0000	1404,9951	0,0210	35,9960
Ms6L	0,3044	0,4093	3850,0000	1676,5073	0,0230	36,2461
Ms7V	0,3684	0,4927	3850,0000	1459,2976	0,0216	40,9771
Ms7L	0,3228	0,4325	3850,0000	1513,6000	0,0235	39,1266
Ms8V	0,3279	0,4379	3850,0000	1404,9951	0,0230	38,7779
Ms8L	0,2915	0,3871	3850,0000	1242,0878	0,0222	33,0892
Ms9V	0,2429	0,3226	3850,0000	1242,0878	0,0228	28,3196
Ms9L	0,2631	0,3508	3850,0000	1350,6927	0,0225	30,3906
Ms10V	0,4250	0,5686	3850,0000	1459,2976	0,0222	48,5946
Ms10L	0,3188	0,4205	3850,0000	1079,1805	0,0230	37,2317
Ms11V	0,3491	0,4628	3850,0000	1187,7854	0,0226	40,2659
Ms11L	0,3340	0,4480	3850,0000	1567,9024	0,0235	40,5303

Como se puede observar en las muestras de gallinaza pura, sus volátiles y lixiviados de amonio se retuvo en forma de sulfato de amonio y con respecto a las muestras que contenían zeolita el cual se retiene por adsorción en zeolita, al comparar estos valores los resultados se registran en la **tabla 11** para los volátiles y lixiviados tomando como referencia (100%) los resultados de la cuantificación de

amonio la gallinaza fresca sin zeolita (muestras **V1a** y **L1a**). A continuación se realizan los cálculos respectivos para la muestra V1b.

$$\% \text{ de amonio retenido por la zeolita volatilizable} = \frac{54,818\text{mg}}{64,1636\text{mg}} * 100$$

$$\% \text{ de amonio retenido por la zeolita} = 85.43\%$$

La misma relación esta para las muestras identificadas como L1a y L1b en las cuales se observa que la zeolita también posee la capacidad de retener el nitrógeno amoniacal lixiviable en la gallinaza que al compararlo de la misma manera que los volátiles se obtiene:

$$\% \text{ de amonio retenido por la zeolita lixiviable} = \frac{36.0415\text{mg}}{38.2318\text{mg}} * 100$$

$$\% \text{ de amonio retenido por la zeolita} = 94.27\%$$

Como se mencionó anteriormente las muestras Ms se dejaron por un periodo de 50 días al igual que las muestras con gallinaza pura identificadas como F1vz y F1Lz, a las cuales se les determino la cantidad de amonio volatilizable y lixiviable con el fin de estudiar la perdida de amonio al transcurrir determinado periodo de tiempo. Como resultado de dicho estudio se evidencia una mayor cantidad de amoniaco presente en las muestras que contienen zeolita tal como se registra en la **tabla 10**.

**Tabla 11. Comparación de amonio retenido de la gallinaza añejada.**

<b>Muestra</b>	<b>% de amoniaco volatilizable retenido</b>	<b>% de amoniaco lixiviable retenido</b>
<b>V1b</b>	85,43471535	94,50004827
<b>F1z(gallinaza pura)</b>	35,14033698	59,9823009
<b>Ms4</b>	68,11731706	77,28446552
<b>Ms5</b>	68,69214674	76,1118239
<b>Ms6</b>	56,10027517	77,55937322
<b>Ms7</b>	63,86339612	83,72300629
<b>Ms8</b>	60,43589362	70,80430533
<b>Ms9</b>	44,13653085	65,02976928
<b>Ms10</b>	75,73543771	79,6684426
<b>Ms11</b>	62,75505551	86,72668193

## 7. CONCLUSIONES

Se demostró que los procesos de purificación con lixiviación ácida aplicados para extraer contaminantes de la muestra de zeolita natural de la mina Segovia, afectan la estabilidad estructural del material zeolítico del tipo clinoptilolita, por lo que no son recomendables para aumentar el porcentaje de zeolita.

Al tratar la zeolita con las mezclas de soluciones alcalinas de Sodio, silicato y aluminatos se logra establecer que la muestra zeolita natural de la mina Segovia presenta amorficidad en los minerales de cuarzo, aluminosilicatos (albita, muscovita y montmorillonita) y la clinoptilolita, facilitando la síntesis y transformación a estructuras zeolitas del tipo NaP como única fase cristalina al agregar silicato y aluminato en una relación molar Si/Al de 12,5.

La zeolita NaP posee una alta eficiencia para adsorber el amoníaco volatilizable y lixiviable de la gallinaza y a mayor masa de zeolita mezclada con la zeolita la retención es mayor

La mayor eficiencia en absorción de amonio se da en los primeros días donde las cantidades de amoníaco emanados por la gallinaza son muy altas.

La gallinaza añejada con zeolita contiene alrededor de un 20-35% más de amoníaco con solo de 10 a 20% de zeolita, lo cual evita que este sea lixiviable.

## **8. RECOMENDACIONES**

Se recomienda investigar la generación en etapa productiva de un abono agrícola con altos contenido de nitrógeno a partir de la mezcla gallinaza-zeolita NaP derivada de la zeolita natural que podría evitar la compactación del suelo y facilitar la permeación del agua sin la lixiviación o volatilización de los nutrientes.

## CITAS

1. Adams, M. (1995). *Fundamentos de química de suelos*. CDCH UCV
2. Ibañez Asensio, S., Gisbert Blanquer, J. M., & Moreno Ramón, H. (2011). Silicatos.
3. Tarbuck, E. J. L. (2005). *Ciencias de la Tierra: Una introducción a la Geología*
4. FECHA CONSULTA 5 DE Noviembre de 2014. Lección 1: Composición y Estructura.[http://datateca.unad.edu.co/contenidos/401540/exe/leccin\\_1\\_composicin\\_y\\_estructura.html](http://datateca.unad.edu.co/contenidos/401540/exe/leccin_1_composicin_y_estructura.html)
5. Andrés Felipe Medina Villamil (2014) VALORACIÓN DE UN RESIDUO MINERO RICO EN ÓXIDOS DE SILICIO MEDIANTE SU TRANSFORMACIÓN HACIA ZEOLITAS A TRAVÉS DE UN PROCESO HIDROTÉRMICO, Universidad Nacional de Colombia; Bogotá, Colombia
6. *Emilio Galán e Isabel González*, Minerales y rocas industriales usadas para protección Ambiental Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química Universidad de Sevilla. [http://www.ehu.eus/sem/seminario\\_pdf/SEMINARIO\\_SEM\\_2\\_101.pdf](http://www.ehu.eus/sem/seminario_pdf/SEMINARIO_SEM_2_101.pdf)
7. (Ackley M.W., Rege S.U. y Saxen H. (2003). Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous & Mesoporous Mater*, 61, 25-42. Bosch P. (2003). La zeolita, una piedra que hierve. *Materiales Avanzados 1*, 15-22.).
8. María Florencia Agosto,(2012), “Estudio de zeolitas procedentes de depósitos Argentinos. Aspectos tecnológicos que posibiliten su aplicación en agroindustria y contralor ambiental” (Trabajo de Tesis Doctoral). UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
9. [Montes-Luna, A. D. J., Fuentes-López, N. C., Perera-Mercado, Y. A., Pérez-Camacho, O., Castruita-de León, G., García-Rodríguez, S. P., & García-Zam
10. Hernández, M. A., Rojas, F., Lara, V. H., Portillo, R., Castelán, R., Pérez, G., & Salas, R. (2010). Estructura porosa y propiedades estruct}}

11. Romero, M. L., Espinosa, M. Á. H., Argueta, C. R. B., Guerrero, M. A. M., Reyes, R. P., & González, F. R. (2010). PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LA CLINOPTILOLITA TRATADA CON FERTILIZANTES A USAR COMO ADITIVO EN EL CULTIVO DE *Pleurotus ostreatus*. *Terra Latinoamericana*, 28(3), 247-254.
12. He, Z. L., Calvert, D. V., Alva, A. K., Li, Y. C., & Banks, D. J. (2002). Clinoptilolite zeolite and cellulose amendments to reduce ammonia volatilization in a calcareous sandy soil. *Plant and Soil*, 247(2), 253-260.
13. Soca M., J. Castellanos y J. Febles, 2004. Efecto de la Zeolita en la eficiencia de los Fertilizantes Químicos, en Fertilizantes y enmiendas de origen mineral. Panorama Minero, Buenos Aires, 261.
14. María Florencia Agosto,(2012), “Estudio de zeolitas procedentes de depósitos Argentinos. Aspectos tecnológicos que posibiliten su aplicación en agroindustria y contralor ambiental”( Trabajo de Tesis Doctoral). UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
15. Millán, G., Agosto, F., Vázquez, M., Botto, L., Lombardi, L., & Juan, L. (2008). Uso de clinoptilolita como un vehículo de fertilizantes nitrogenado
16. Marcela López Romero, Miguel Ángel Hernández Espinosa, Carlos Román Barahona Argueta, Marco Antonio Martínez Guerrero, Roberto Portillo Reyes, Fernando Rojas González, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LA CLINOPTILOLITA TRATADA CON FERTILIZANTES A USAR COMO ADITIVO EN EL CULTIVO DE *PLEUROTUS OSTREATUS*, *Terra Latinoamericana*, vol. 28, núm. 3, julio-septiembre, 2010, pp. 247-254, Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo, A.C. México
17. Luna, V., & Guadalupe, S. (2015). Propiedades nutrimentales de abonos orgánicos elaborados con gallinaza.
18. Mosher, K., Liu, Y., & Wilcox, J. (2011). *The Impact of Pore Size On Methane and CO2 Adsorption In Carbon* (Doctoral dissertation, Stanford University).

19. Lind, B. B., Ban, Z., & Bydén, S. (2000). Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite. *Bioresource Technology*, 73(2), 169-174.
20. Nery, J. G., Mascarenhas, Y. P., & Cheetham, A. K. (2003). A study of the highly crystalline, low-silica, fully hydrated zeolite P ion exchanged with (Mn 2+, Cd 2+, Pb 2+, Sr 2+, Ba 2+) cations. *Microporous and mesoporous materials*, 57(3), 229-248.
21. Medina Villamil, A. F. *Valoración de un residuo minero rico en óxidos de silicio mediante su transformación hacia zeolitas a través de un proceso hidrotérmico* (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de Colombia).
22. Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2003). *Handbook of zeolite science and technology*. CRC press.
23. Ali, I. O., El-Sheikh, S. M., Salama, T. M., Bakr, M. F., & Fodial, M. H. (2015). Controllable synthesis of NaP zeolite and its application in calcium adsorption. *Science China Materials*.
24. Espejel-Ayala, F., Solís-López, M., Schouwenaars, R., & Ramírez-Zamora, R. M. (2015). Síntesis de zeolita P utilizando jales de cobre. *Revista mexicana de ingeniería química*, 14(1), 205-212.
25. Barrer, R. M., Baynham, J. W., Bultitude, F. W., & Meier, W. M. (1959). 36. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some gallium and germanium analogues. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 195-208.
26. Basolo, F., Busch, R. H., & Johnson, R. (1980). *Química de los Compuestos de Coordinación*. Reverté. Ed. Reverté.
27. Easy Synthesis of K–F Zeolite from Kaolin, and Characterization of This Zeolite. *Journal of chemical education*, 2006, vol. 83, no 10, p. 1541.
28. Bohra, S., Kundu, D., & Naskar, M. K. (2014). One-pot synthesis of NaA and NaP zeolite powders using agro-waste material and other low cost organic-free precursors. *Ceramics International*, 40(1), 1229-1234.

29. Ali, I. O., El-Sheikh, S. M., Salama, T. M., Bakr, M. F., & Fodial, M. H. (2015). Controllable synthesis of NaP zeolite and its application in calcium adsorption. *Science China Materials*, 58(8), 621-633.
30. Bohra, S., Kundu, D., & Naskar, M. K. (2013). Synthesis of cashew nut-like zeolite NaP powders using agro-waste material as silica source. *Materials Letters*, 106, 182-185.
31. Sanhueza, V., Kelm, U., & Alfaro, G. (2011). Síntesis de zeolita NaP-GIS, con diferentes morfologías a partir de dos diatomitas. *Revista mexicana de ingeniería química*, 10(1), 117-123.
32. Sanhueza, V., Kelm, U., & Alfaro, G. (2011). Síntesis de zeolita NaP-GIS, con diferentes morfologías a partir de dos diatomitas
33. JENNY ANDREA OVIEDO VILLAMIZAR, Síntesis y caracterización de zeolitas tipo faujacita a partir de subproductos de la combustión del carbón por el método de fusión alcalina, UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, FACULTAD DE CIENCIAS. ESCUELA DE QUÍMICA, GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ESTRUCTURAL (GIGUE), LABORATORIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X BUCARAMANGA 2010.
34. Seel, A. G., Sartbaeva, A., Rammirez-Cuesta, A. J., & Edwards, P. P. (2010). Inelastic neutron scattering of Na-zeolite A with in situ ammoniation: an examination of initial coordination. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(33), 9661-9666.
35. Alvaro Amaya (2013) SÍNTESIS DE ZEOLITAS TIPO Na-P A PARTIR DE SÍLICE GEL POST-CONSUMO Y PAPEL ALUMINIO DE DESECHO COMERCIAL. ESTUDIO DE SU ACTIVIDAD COMO INTERCAMBIADOR IÓNICO Y FIJADOR DE AMONIO. Universidad Industrial De Santander, Bucaramanga
36. Kammeyer, C. W., & Whitman, D. R. (1972). Quantum mechanical calculation of molecular radii. I. Hydrides of elements of periodic groups IV through VII. *The Journal of Chemical Physics*, 56(9), 4419-4421.

37. Phan, A., Doonan, C. J., Uribe-Romo, F. J., Knobler, C. B., O'keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2010). Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Acc. Chem. Res*, 43(1), 58-67.
38. Hudson, M. R., Queen, W. L., Mason, J. A., Fickel, D. W., Lobo, R. F., & Brown, C. M. (2012). Unconventional, highly selective CO<sub>2</sub> adsorption in zeolite SSZ-13. *Journal of the American Chemical Society*, 134(4), 1970-1973.
39. Cortés, A. C. (2009). La importancia de las zeolitas. Cuadernos del Tomás, (1), 211-227
40. Yang, X., Fraser, T., Myat, D., Smart, S., Zhang, J., Diniz da Costa, J. C., ... & Duke, M. (2014). A Pervaporation Study of Ammonia Solutions Using Molecular Sieve Silica Membranes. *Membranes*, 4(1), 40-54.
41. Gascon, J., Kapteijn, F., Zornoza, B., Sebastián, V., Casado, C., & Coronas, J. (2012). Practical approach to zeolitic membranes and coatings: state of the art, opportunities, barriers, and future perspectives. *Chemistry of Materials*, 24(15), 2829-2844.
42. Li, B., Duan, Y., Luebke, D., & Morreale, B. (2013). Advances in CO<sub>2</sub> capture technology: a patent review. *Applied Energy*, 102, 1439-1447.
43. Vitillo, J. G. (2015). Magnesium-based systems for carbon dioxide capture, storage and recycling: from leaves to synthetic nanostructured materials. *RSC Advances*, 5(46), 36192-36239.
44. Polat, E., Karaca, M., Demir, H., & Naci-Onus, A. (2004). Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture. *Journal of fruit and ornamental plant research*, 12(1), 183-189.
45. Bazaña López, M. D., Quilambaqui, M., & Ayala, C. (2009). Uso de las zeolitas naturales bloque tecnológico experimental de las zeolitas (btez) de la ESPOL del cultivo del maiz (zea maiz l.).
46. Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry - 3 Volume Set Edited by John H. Moore and Nicholas D. Spencer Taylor & Francis 2001.

47. Paredes Melesio, R., María Ramírez, A., Osuna Ceja, E. S., Alamilla Gómez, P., & Mandujano Bueno, A. (2013). Zeolita Natural. Alternativa ecológica y económica para la agricultura de temporal en México.
48. SANCHEZ MENESES, H. C. (2015). *INFORME FINAL DE PASANTÍAS REALIZADAS EN LEVANTES Y PRODUCCIÓN DE GALLINAS DE POSTURA EN LA AVÍCOLA VENADILLO, LA AVÍCOLA EL PLACER Y VILLA CECILIA* (Doctoral dissertation).
49. Costafreda Mustelier, J. L. (2011). Tectosilicatos con características especiales las zeolitas naturales
50. Pinos-Rodríguez, J. M., García-López, J. C., Peña-Avelino, L. Y., Rendón-Huerta, J. A., González-González, C., & Tristán-Patiño, F. (2012). Impactos y regulaciones ambientales del estiércol generado por los sistemas ganaderos de algunos países de América. *Agrociencia*, 46(4), 359-370.
51. Díaz, M. A. (2014). Determinantes del desarrollo en la avicultura en Colombia
52. Merchán Vélez, I. S., & Quezada Urgilés, J. C. (2013). *Reducción de amoníaco de la pollinaza de pollos broiler mediante la adicción de zeolita en la ración alimenticia durante el periodo de crianza en la parroquia Paccha del cantón Cuenca, provincia del Azuay* (Doctoral dissertation).
53. Vásquez Hernandez, A., Zetina Lezama, R., Meneses Márquez, I., Durán Prado, A., & Luna Utrera, S. (2014). Uso de zeolita para reducir costos de fertilización química en agricultura.
54. Saini, V. K., & Pires, J. (2011). Synthesis of foam-shaped nanoporous zeolite material: a simple template-based method. *Journal of Chemical Education*, 89(2), 276-279.
55. Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2003). *Handbook of zeolite science and technology*. CRC press.
56. Coombs D S, Alberti A, Armbruster T, Artioli G, Colella C, Galli E, Grice J D, Liebau F, Mandarino J A, Minato H, Nickel E H, Passaglia E, Peacor D R, Quartieri S, Rinaldi R, Ross M, Sheppard R A, Tillmanns E, Vezzalini G, (1997). *The Canadian Mineralogist*, 35, 1571-1606.

57. Ana P. Araújo<sup>1\*</sup>, Meiry G.F. Rodrigues, SÍNTESIS DE UNA MEMBRANA ZEOLÍTICA DE TIPO Y SOPORTADA EN  $\alpha$ -ALÚMINA: EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO SOBRE LA ESTRUCTURA, SYNTHESIS OF Y-TYPE ZEOLITE MEMBRANE SUPPORTED IN ALFHA-ALUMINA: EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE STRUCTURE, Universidad Federal de Campina Grande, Unidad académica de Ingeniería Química, Aprígio Veloso, Bodocongó,- Brasil.3
58. Tobía, C., & Vargas, E. (2000). Evaluación de las excretas de pollos de engorde (Pollinaza) en la alimentación animal. I. Disponibilidad y Composición química. *Agronomía costarricense*, 24(1), 47-53.
59. Ana Niño ( 2005) *Compostacion acelerada de la pollinaza mediante microorganismos aerobios para su utilizacion como abono orgánico*. UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER; FACULTAD DE CIENCIAS ESCUELA DE BIOLOGIA. Bucaramanga
60. Ortez Sandoval, D. D., Quán, Z., & María, Y. L. (2010). Evaluación del poten
61. Quintana, J. H., Aparicio, A. P., Parra, L. K., Henao, J. A., & Ríos, C. A. (2014). Estudio de Parámetros de Síntesis de las estructuras zeolíticas Linde Tipo A (LTA) y Faujasita (FAU) X a partir de aluminio post-consumo y diatomita, para la remoción de metales pesados. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 38, 167-180.
62. Ling, T. L., Ahmad, M., & Heng, L. Y. (2011). Quantitative Determination of Ammonium Ion in Aqueous Environment Using Riegler's Solution and Artificial Neural Network. *Sains Malaysiana*, 40(10), 1105-1113.

## BIBLIOGRAFÍA

AMAYA, Alvaro. Síntesis de zeolitas tipo na-p a partir de sílice gel post-consumo y papel aluminio de desecho comercial. Estudio de su actividad como intercambiador iónico y fijador de amonio. Trabajo de grado Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias, Escuela de Química, 2013. 76p

AYALA. E.; LÓPEZ, S.; y RAMÍREZ-ZAMORA, R. Síntesis de zeolita P utilizando jales de cobre. En: Revista mexicana de ingeniería química. Febrero 2013. Vol. 1, no 14, p. 205-212.

AGOSTO María Eugenia. Estudio de zeolitas procedentes de depósitos Argentinos. Aspectos tecnológicos que posibiliten su aplicación en agroindustria y contralor ambiental. Buenos Aires: Universidad Nacional de la Plata. Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, 2012. 185 p.

LIND, B.;BAN, Z.; y BYDÉN, S. Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite. En: Bioresource Technology. Mayo 2000. Vol. 2, no 73, p 169-174.

LÓPEZ, Marcela.; HERNÁNDEZ Miguel A.; BARAHONA Carlos R. y MARTÍNEZ Marco. Propiedades fisicoquímicas de la clinoptilolita tratada con fertilizantes a usar como aditivo en el cultivo de *pleurotus ostreatus*. En: Terra Latinoamericana, julio-septiembre 2010. Vol. 28, no. 3, p. 247-254.

MEDINA Andrés. (2014) Valoración De Un Residuo Minero Rico En Óxidos De Silicio Mediante Su Transformación Hacia Zeolitas A Través De Un Proceso

Hidrotérmico, Bogotá D.C: Universidad Nacional de Colombia. Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química, 2014. 105 p.

OVIEDO Jenny Andrea. Síntesis y caracterización de zeolitas tipo faujacita a partir de subproductos de la combustión del carbón por el método de fusión alcalina. Bucaramanga: Universidad Industrial De Santander. Facultad De Ciencias. Escuela De Química. 2013. 67 p.

QUINTANA, J. H.; APARICIO, A. P.; PARRA, L. K.; HENAO, J. A.; y RÍOS, C. A Estudio de Parámetros de Síntesis de las estructuras zeolíticas Linde Tipo A (LTA) y Faujasita (FAU) X a partir de aluminio post-consumo y diatomita, para la remoción de metales pesados. En: Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Vol. 4, no 38, 2012. 167-180 p.

ROMERO, L.; ESPINOSA, H.; ARGUETA, Propiedades Físicoquímicas De La Clinoptilolita Tratada Con Fertilizantes A Usar Como Aditivo En El Cultivo De *Pleurotus ostreatus*. De: Terra Latinoamericana, Vol. 3, no 28, 2012. 247-254 p.