

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES Y SU RELACIÓN
CON EL INTERCAMBIO IÓNICO EN LA ZEOLITA TIPO FAUJASITA NaX
OBTENIDA A PARTIR DE ALUMINIO POST-CONSUMO Y SILICATO
DERIVADO DE TAMO DE ARROZ Y DIATOMITA**

ANDREA PAOLA APARICIO SÁNCHEZ

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

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES Y SU RELACIÓN
CON EL INTERCAMBIO IÓNICO EN LA ZEOLITA TIPO FAUJASITA NaX
OBTENIDA A PARTIR DE ALUMINIO POST-CONSUMO Y SILICATO
DERIVADO DE TAMO DE ARROZ Y DIATOMITA**

ANDREA PAOLA APARICIO SÁNCHEZ

Trabajo de grado para optar el título de

Química

Director

JOSÉ ANTONIO HENAO MARTÍNEZ M.Sc. Ph.D.

Codirector

JOSE HERNANDO QUINTANA MENDOZA Qco.

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

A Dios que es mi mayor fortaleza

*A mis padres que me prepararon para seguir un buen camino y me han apoyado
en cada momento y A mis abuelos que son la razón de mi vida.*

AGRADECIMIENTOS

Al Profesor José Antonio Henao por permitirme pertenecer al grupo de investigación y aumentar mi conocimiento y experiencia para mi desarrollo profesional.

José Quintana por compartirme parte de su conocimiento, por su guía, apoyo, confianza y empeño en formarme como profesional.

Al laboratorio de Rayos X por la toma de datos de DRX.

A la pequeña de toda la vida (chiki), por estar siempre acompañándome y apoyándome en cada uno de los pasos de mi camino.

Para Diana, Saray, Natalia, Adriana, Cristian, Vanesa y David por su compañía, comprensión, apoyo y sobre todo su amistad que se ha visto reflejada en miles de sonrisas compartidas.

A mis compañeros de laboratorio por hacer de todos los días de trabajo un momento agradable.

A esas personas que (virtualmente), siempre confiaron en mí y estuvieron apoyándome en el transcurso de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--|----|
| INTRODUCCIÓN | 18 |
| 1. MARCO TEÓRICO | 20 |
| 1.1. Zeolitas. | 20 |
| 1.1.1. Propiedades y Aplicaciones de las zeolitas | 23 |
| 1.1.2. Zeolita Faujasita X | 25 |
| 1.2. Diatomita. | 26 |
| 1.3. Tamo de Arroz. | 27 |
| 1.4. Métodos de caracterización. | 27 |
| 2. MARCO DE ANTECEDENTES | 28 |
| 3. HIPÓTESIS | 30 |
| 4. OBJETIVOS | 30 |
| 4.1. OBJETIVO GENERAL: | 30 |
| 4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS: | 30 |
| 5. METODOLOGÍA | 31 |
| 5.1. Materias primas | 32 |
| 5.1.1. Caracterización de la diatomita y el tamo de arroz. | 32 |
| 5.1.2. Caracterización de aluminio | 33 |
| 5.2. Tratamiento de las materias primas | 33 |
| 5.2.1. Calcinación. | 33 |
| 5.2.2. Digestiones. | 33 |
| 5.3. Preparación de los precursores | 35 |
| 5.3.1. Silicato de Sodio. | 35 |

| | | |
|--------|---|----|
| 5.3.2. | Solubilización del aluminio. | 35 |
| 5.3.3. | Determinación de la concentración del silicato de sodio. | 36 |
| 5.3.4. | Determinación de la concentración de aluminio. | 36 |
| 5.4. | Síntesis y caracterización de la zeolita tipo Faujasita NaX | 36 |
| 5.4.1. | Síntesis de la zeolita tipo Faujasita NaX empleando el silicato de sodio extraído del tamo de arroz. | 36 |
| 5.4.2. | Síntesis de la zeolita tipo Faujasita NaX empleando el silicato de sodio extraído de la diatomita. | 37 |
| 5.5. | Pruebas de intercambio iónico. | 38 |
| 5.6. | Estudio del tamaño del cristalito. | 39 |
| 6. | RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 39 |
| 6.1. | Materias Primas | 39 |
| 6.1.1. | Caracterización del tamo de arroz calcinado | 39 |
| 6.1.2. | Caracterización de la diatomita | 42 |
| 6.1.3. | Caracterización Aluminio | 45 |
| 7. | Tratamiento de la materia prima | 47 |
| 7.1. | Calcinación | 47 |
| 7.2. | Digestiones | 48 |
| 8. | Preparación de los precursores | 57 |
| 8.1. | Silicato de Sodio | 57 |
| 8.2. | Solubilización del aluminio | 63 |
| 9. | Síntesis y caracterización de la zeolita tipo Faujasita NaX | 64 |
| 9.1. | Síntesis de la zeolita tipo Faujasita NaX empleando el silicato de sodio extraído de las cenizas del tamo de arroz. | 64 |
| 9.1.1. | Estudio de la relación Si/Al | 65 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 9.1.2. | Estudio del tiempo de envejecimiento. | 72 |
| 9.2. | Síntesis de la zeolita tipo Faujasita NaX empleando el silicato de sodio extraído de la diatomita. | 80 |
| 9.2.1. | Estudio del tiempo de maduración. | 81 |
| 10. | Pruebas de intercambio iónico con cadmio. | 92 |
| 10.1. | Saturación de la zeolita después de intercambio iónico | 99 |
| 11. | Estudio Propiedades Microestructurales | 102 |
| 12. | CONCLUSIONES | 105 |
| 13. | RECOMENDACIONES | 107 |
| 14. | PUBLICACIONES | 107 |
| 15. | BIBLIOGRAFÍA | 108 |
| | ANEXOS | 116 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|--------------------|---|----|
| Figura 1. | Estructuras de construcción secundarias SBU | 21 |
| Figura 2. | Proceso de formación de la estructura de una zeolita. | 22 |
| Figura 3. | Posiciones catiónicas en la estructura FAU | 26 |
| Figura 4. | Representación general de la metodología experimental | 31 |
| Figura 5. | Microscopía electrónica de barrido del tamo de arroz calcinado | 40 |
| Figura 6. | Perfil de Difracción de Rayos X del tamo de arroz calcinado | 42 |
| Figura 7. | Microscopía Electrónica de Barrido de la diatomita | 43 |
| Figura 8. | Perfil de Difracción de Rayos X de la diatomita natural | 45 |
| Figura 9. | Curva de calibración para el hierro obtenida por Absorción Atómica | 49 |
| Figura 10. | Curva de calibración para el aluminio obtenida por Absorción Atómica | 52 |
| Figura 11. | Perfil de DRX de la Diatomita después de la lixiviación | 55 |
| Figura 12. | Porcentaje en peso de las fases presentes en la diatomita modificada. | 56 |
| Figura 13. | Curva de calibración cuantificación de Silicio. | 58 |
| Figura 14. | Perfil de DRX de la diatomita modificada después de la extracción del silicato de sodio. | 59 |
| Figura 15. | Perfil de DRX de las cenizas tamo de arroz después de la extracción del silicato de sodio | 61 |
| Figura 16. | Cuantificación de Aluminio después de la solubilización de las anillas de latas de bebidas | 63 |
| Figura 17 . | Perfiles de difracción de la variación Si/Al de la muestra T1 a T4. Donde A representa fases de zeolitas LTA y C representa fase de zeolita tipo chabazita. | 68 |
| Figura 18. | Perfiles de difracción con variación en la relación Si/Al de la muestra T5 a T8. Donde X representa Faujasita NaX, A | |

| | |
|---|----|
| representa fases de zeolita LTA y C representa zeolitas tipo Chabazita. | 69 |
| Figura 19. Perfiles de difracción con variación en la relación Si/Al de la muestra T9 a T13. Donde X representa Faujasita NaX, A representa fases de zeolita LTA y O representa una fase correspondiente a un Oxohidroxido de silicio y aluminio | 70 |
| Figura 20. Transición de fases de zeolita LTA a Chabazita y Faujasita | 71 |
| Figura 21. Comparación de los perfiles de DRX con variación en los tiempos de envejecimiento donde X es la fase Faujasita NaX, N Faujasita sódica y A zeolita LTA. | 73 |
| Figura 22. Microscopía electrónica de barrido de la serie a partir de las cenizas del tamo a diferentes tiempos de envejecimiento | 75 |
| Figura 23. Comparación de RMN de ²⁹ Si para la serie de cenizas de tamo de arroz con tiempo de envejecimiento | 78 |
| Figura 24. Ejemplo de la Formación de un cristal identidad para la formación de una zeolita. | 82 |
| Figura 25. Comparación de los perfiles de DRX de la síntesis con relación Si/Al 1,2, maduración 24h y variación en los tiempos de envejecimiento | 83 |
| Figura 26. Comparación de los perfiles de DRX con relación Si/Al 1,2, 120h maduración y variación en los tiempos de envejecimiento. | 85 |
| Figura 27. Comparación de los perfiles de DRX con relación Si/Al 2,4, 24h maduración y variación en los tiempos de envejecimiento. | 87 |
| Figura 28. Comparación de los perfiles de DRX con relación Si/Al 2,4, 48h de maduración y variación en los tiempos de envejecimiento. | 89 |
| Figura 29. Microscopía electrónica de barrido de la serie con relación Si/Al 2,4 y 48 horas de maduración a partir de la diatomita a 8 y 24 horas de envejecimiento. | 91 |
| Figura 30. Curva de calibración de Cadmio | 92 |

| | |
|---|----|
| Figura 31. Cinética de intercambio iónico con cadmio de la serie a partir de cenizas de tamo de arroz | 93 |
| Figura 32. Cinética de intercambio iónico con cadmio de la serie a partir de diatomita modificada | 94 |
| Figura 33. Comparación de los perfiles de DRX de los sólidos de la serie realizada a partir de las cenizas del tamo de arroz antes y después del intercambio iónico. | 95 |
| Figura 34. Comparación de los perfiles de DRX de los sólidos de la serie realizada a partir de la diatomita modificada antes y después del intercambio iónico. | 97 |

LISTA DE TABLAS

| | | |
|------------------|--|----|
| Tabla 1. | Características estructurales de las zeolitas obtenidas. | 23 |
| Tabla 2. | Composición y secuencias de las soluciones lixiviantes utilizadas en la Diatomita Calcinada. | 34 |
| Tabla 3. | Fluorescencia de Rayos X de las cenizas del tamo de arroz | 41 |
| Tabla 4. | Fluorescencia de Rayos X de la diatomita natural | 44 |
| Tabla 5. | Fluorescencia de Rayos X de las anillas de latas de bebidas | 46 |
| Tabla 6. | Fluorescencia de Rayos X de las anillas de latas de bebidas calcinadas | 48 |
| Tabla 7. | Valores de concentración de Hierro registrados para las 15 muestras con su porcentaje de extracción de Hierro. | 51 |
| Tabla 8. | Valores de concentración en ppm de Aluminio registrados para las 15 muestras con sus respectivos porcentajes de extracción | 52 |
| Tabla 9. | FRX de la diatomita donde se compara el antes y después de la lixiviación | 57 |
| Tabla 10. | FRX de la diatomita modificada después de la extracción del silicato de sodio | 60 |
| Tabla 11. | FRX de las cenizas del tamo de arroz después de la extracción del silicato de sodio | 62 |
| Tabla 12. | Comparación FRX de las anillas de aluminio sin calcinar, calcinadas y luego de la extracción | 64 |
| Tabla 13. | Fases encontradas en el estudio de la relación Si/Al | 66 |
| Tabla 14. | Codificación de las fases encontradas en los perfiles de DRX de las zeolitas con diferentes tiempos de envejecimientos. | 73 |
| Tabla 15. | Fluorescencia de rayos X de la serie de envejecimiento a 0, 8, 16 y 24h. | 77 |
| Tabla 16. | Desplazamientos químicos para la serie de cenizas de tamo de arroz con tiempo de envejecimiento. | 79 |

| | | |
|------------------|---|-----|
| Tabla 17. | Codificación de las fases encontradas en los perfiles de DRX de las zeolitas con relación Si/Al 1,2, maduración 24h y variación en los tiempos de envejecimiento | 83 |
| Tabla 18. | Comparación de los perfiles de DRX con relación Si/Al 1,2, 120h maduración y variación en los tiempos de envejecimiento. | 86 |
| Tabla 19. | Codificación de las fases encontradas en los perfiles de DRX de las zeolitas con relación Si/Al 2,4, maduración 24h y variación en los tiempos de envejecimiento | 88 |
| Tabla 20. | Codificación de las fases encontradas en los perfiles de DRX de las zeolitas con relación Si/Al 2,4, maduración 48h y variación en los tiempos de envejecimiento. | 90 |
| Tabla 21. | Porcentajes de intercambio de cadmio efectuado con 0,1g de muestra con 26,93mL de una solución de nitrato de cadmio de 1000ppm. | 94 |
| Tabla 22. | Fases de aluminosilicatos presentes antes y despues del intercambio iónico con cadmio en la serie de las cenizas del tamo | 96 |
| Tabla 23. | Fases de aluminosilicatos presentes antes y despues del intercambio iónico con cadmio en la serie de las cenizas del tamo. | 98 |
| Tabla 24. | Porcentaje de saturación de la zeolita sintetizada con relación 1,25 en función de los moles posibles de intercambiar | 101 |

LISTA DE ANEXOS

| | |
|---|-----|
| Anexo A. Ficha de seguridad de carbonato de cadmio comercial | 116 |
| Anexo B. Comprobante de participación en el congreso XXII International Materials Research Congress, 2013. | 117 |
| Anexo C. Análisis cualitativos de los perfiles de difracción obtenidos del estudio de la variación en la relación Si/Al | 117 |
| Anexo D. Análisis cualitativos de los perfiles de difracción obtenidos de la variación en el tiempo de envejecimientos correspondientes a los sólidos TE2-TE5. | 124 |
| Anexo E. Análisis cualitativos de los perfiles de difracción de la serie con relación Si/Al 1,2, maduración 24h y variación en los tiempos de envejecimiento con los sólidos respectivos DE2-DE4. | 126 |
| Anexo F. Análisis cualitativos de los perfiles de difracción de la serie con relación Si/Al 2,4 maduración 120h y variación en los tiempos de envejecimiento con los sólidos respectivos DE5-DE8. | 128 |
| Anexo G. Análisis cualitativos de los perfiles de difracción de la serie con relación Si/Al 1,2 maduración 24h y variación en los tiempos de envejecimiento con los sólidos respectivos ADE1-ADE4. | 130 |
| Anexo H. Análisis cualitativos de los perfiles de difracción de la serie con relación Si/Al 2,4 maduración 48h y variación en los tiempos de envejecimiento con los sólidos respectivos ADE6-ADE8. | 132 |
| Anexo I. Análisis cualitativos de los perfiles de difracción luego del intercambio iónico de la serie del tamo a los sólidos ICd1, ICd3, ICd4, ICd5. | 133 |
| Anexo J. Análisis cualitativos del intercambio iónico de la serie del tamo con los sólidos ICdA6, ICdA7, ICdA8. | 135 |

Título: ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES Y SU RELACIÓN CON EL INTERCAMBIO IÓNICO EN LA ZEOLITA TIPO FAUJASITA NaX OBTENIDA A PARTIR DE ALUMINIO POST-CONSUMO Y SILICATO DERIVADO DE TAMO DE ARROZ Y DIATOMITA*.

Autora: APARICIO SÁNCHEZ, Andrea Paola**.

Palabras Clave: Diatomita, Tamo de Arroz, Faujasita NaX, Envejecimiento, Maduración, Relación Si/Al, Intercambio Iónico.

Resumen: El interés por sintetizar zeolitas a partir de desechos naturales e industriales, como el tamo de arroz, la diatomita y el aluminio post-consumo, se ha incrementado recientemente; esto ha ocurrido en la búsqueda de nuevas fuentes precursoras de silicio y aluminio que disminuyan los costos de síntesis. En este trabajo se emplearon estas materias primas, obteniendo precursores derivados de ellos con elevadas concentraciones, los cuales fueron empleados en la síntesis de zeolita Faujasita NaX mediante síntesis alcalina hidrotérmica. Se realizaron estudios en la relación Si/Al en el crudo de reacción, tiempo de maduración y tiempo de envejecimiento, para establecer los parámetros de síntesis para una zeolita Faujasita NaX pura, con relación Si/Al 1,25 en el sólido, obtenida a partir de silicato derivado de tamo de arroz. La zeolita sintetizada fue indexada reportando nuevos datos cristalográficos en comparación con los presentados para esta fase en la base de datos ICDD.

Diferentes muestras de zeolitas sintetizadas a diferentes tiempos de envejecimiento con fuente de silicio provenientes de tamo de arroz y de diatomita; se sometieron a pruebas de intercambio iónico con Cd^{2+} , evaluando su capacidad de intercambio la cual fue superior al 88%. Esta capacidad de intercambio se vio influenciada directamente por los tiempos de envejecimiento y por la presencia de fases correspondientes a zeolitas LTA con diferentes grados de hidratación, las cuales se encontraban presentes principalmente en los sólidos sintetizados a partir del silicato derivado de diatomita.

*: Proyecto de Grado

** : Facultad de ciencias. Escuela de química. Director: José Antonio Henao Martínez.
Codirector: Jose Hernando Quintana Mendoza.

Title: MICROSTRUCTURAL PROPERTIES STUDY AND THE RELATIONSHIP WITH ION EXCHANGE IN ZEOLITE TYPE FAUJASITE-NaX OBTAINED FROM POST-CONSUMER ALUMINUM AND SILICATE DERIVATIVE OF RICE HUSK AND DIATOMITE*.

Author: APARICIO SÁNCHEZ, Andrea Paola**.

Keywords: Diatomite, Rice Husk, Faujasite NaX, Aging, Maturity, Relation Si/Al, Ion exchange.

Abstract: The interest to synthesizing zeolites from natural and industrial wastes such as rice husk, diatomite and post-consumer aluminum, has increased recently, this has happened in the search for new sources of silicon and aluminum precursors to decrease the synthesis costs. In this paper we used these raw materials, obtaining precursors derived from them with high concentrations, which were used in the synthesis of zeolite Faujasite NaX by alkaline hydrothermal synthesis. Studies were conducted in the Si/Al in the reaction crude, maturing time and the aging time, to establish the parameters of synthesis for pure zeolite Faujasite NaX with Si/Al ratio 1.25 in the solid, obtained silicate derived from rice husk. The synthesized zeolite was indexed report new crystallographic data compared with those reported for this phase in ICDD database.

Different samples of zeolites synthesized at different aging times with silicon source from husk of rice and diatomite; were tested ion exchange with Cd^{2+} , evaluating exchange capacity which was more than 88 %. This interchangeability was directly influenced by the aging time and the presence of phases corresponding to LTA zeolite with different degrees of hydration, which were present in the solids mainly synthesized from diatomite silicate derivative.

*: Graduation project

** : Faculty of Science. School of Chemistry. Director: José Antonio Henao Martínez.
Codirector: Jose Hernando Quintana Mendoza.

INTRODUCCIÓN

Los problemas más preocupantes actualmente a nivel ambiental están relacionados con la contaminación de ríos y lagos. En el país una de las principales fuentes de contaminación de agua es la evacuación directa de aguas residuales provenientes de las residencias y de la industria. Las sustancias más peligrosas provienen fundamentalmente de la industria, la cual desecha cationes como mercurio, plomo, cobre, zinc, selenio y cadmio, los cuales al acumularse forman un grave problema para el entorno próximo al aumentar los niveles tolerables de estos metales.

Una alternativa para enfrentar esta problemática puede basarse en el tratamiento de aguas residuales con materiales zeolíticos, los cuales son aluminosilicatos de estructura cristalina, que actúan como tamices moleculares utilizándose en la separación de cationes por intercambio iónico.

La síntesis de materiales zeolíticos emplea precursores de silicio y aluminio, los cuales tienen un alto valor comercial. Para obtener estos precursores a bajos costos y aprovechar algunos desechos industriales en la obtención de silicatos y aluminatos, se emplean materias como la diatomita una roca sedimentaria silícea de origen biogénico, formada de fósiles de algas, el tamo un derivado de biomasa del arroz el cual al incinerarse presenta una concentración de 90% de SiO_2 y el aluminio post-consumo un importante desecho industrial y de consumo que contiene una alta concentración de aluminio superior al 92%.

En este trabajo se sintetizó zeolita Faujasita NaX, a partir de diatomita, cenizas de tamo de arroz y aluminio post-consumo; realizando estudios en la relación Si/Al, tiempos de envejecimiento y maduración, para sintetizar una zeolita con una sola fase, demostrando la gran utilidad de emplear estas materias primas al lograr obtener zeolitas con alta pureza sin emplear reactivos comerciales.

Para demostrar su aplicabilidad, los materiales sintetizados se emplearon en la remoción de cadmio Cd^{2+} , demostrando sus propiedades de intercambiador iónico y relacionando dicha capacidad con el tamaño del cristalito, en donde a mayor tiempo de envejecimiento el tamaño del cristalito aumenta confiriendo mayor capacidad de intercambio a las zeolitas. Otro de los factores que influyen en la capacidad de intercambio se atribuye a la multiplicidad de fases en donde a mayor número de fases diferentes a Faujasitas NaX y correspondientes a LTA hacen que el intercambio sea mayor.

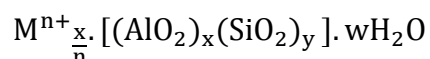
1. MARCO TEÓRICO

1.1. Zeolitas.

El término zeolita fue empleado para designar a una familia de minerales que presentaban ciertas propiedades particulares, como el intercambio de cationes, la desorción de agua al calentarse y la adsorción de la misma al enfriarse. Debido a esta propiedad el científico Sueco Cronstedt empleó la palabra zeolita para referirse a estos materiales, la cual proviene del griego “Zeo” que significa “ebulle” y “Lithos” que significa piedra (Rojas, 2012).

Se define a las zeolitas como aluminosilicatos, cristalinos microporosos, pertenecientes al grupo de los tectosilicatos, cuya estructura es una red tridimensional de unidades tetraédricas constituidas por cuatro átomos de oxígeno alrededor de un catión T (T=Si, Al, B, Be, Co, Ga; Ge, Fe, P, Zn). Estas unidades pueden definirse como $(\text{SiO}_{4/2})$ y $(\text{AlO}_{4/2})^-$ enlazadas entre sí, por los átomos de oxígeno (Pulido, 2007).

La fórmula estructural de las zeolitas se basa en la celda unidad cristalográfica representada como:

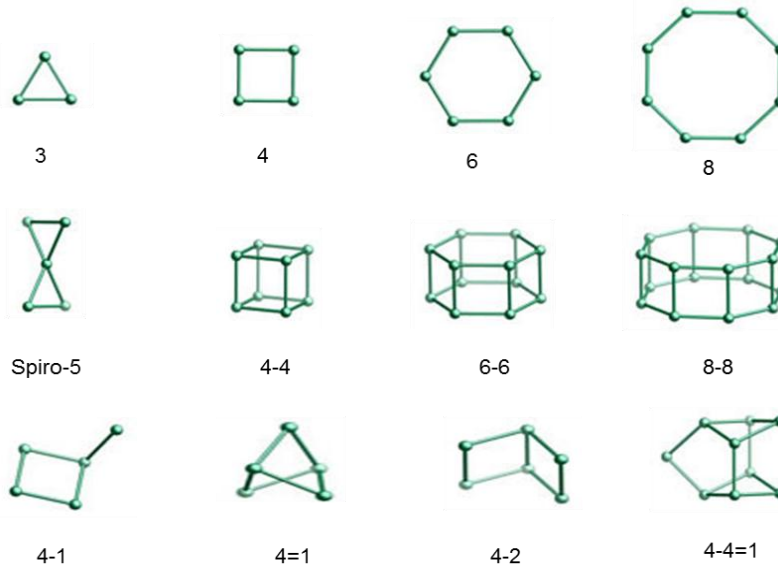


Donde M es el catión de compensación de la estructura formada por el aluminosilicato, n es la valencia del catión, y donde w son moléculas de agua absorbidas por celda unidad (Pellejero, 2012)

Todas las estructuras zeolíticas son construidas ensamblando la unidad de construcción básica, el tetraedro (TO_4), con un patrón periódico para formar unidades más complejas las cuales se denominan estructuras secundarias y se

muestran en la **Figura 1.**, donde cada vértice de los organigramas constituye un tetraedro.

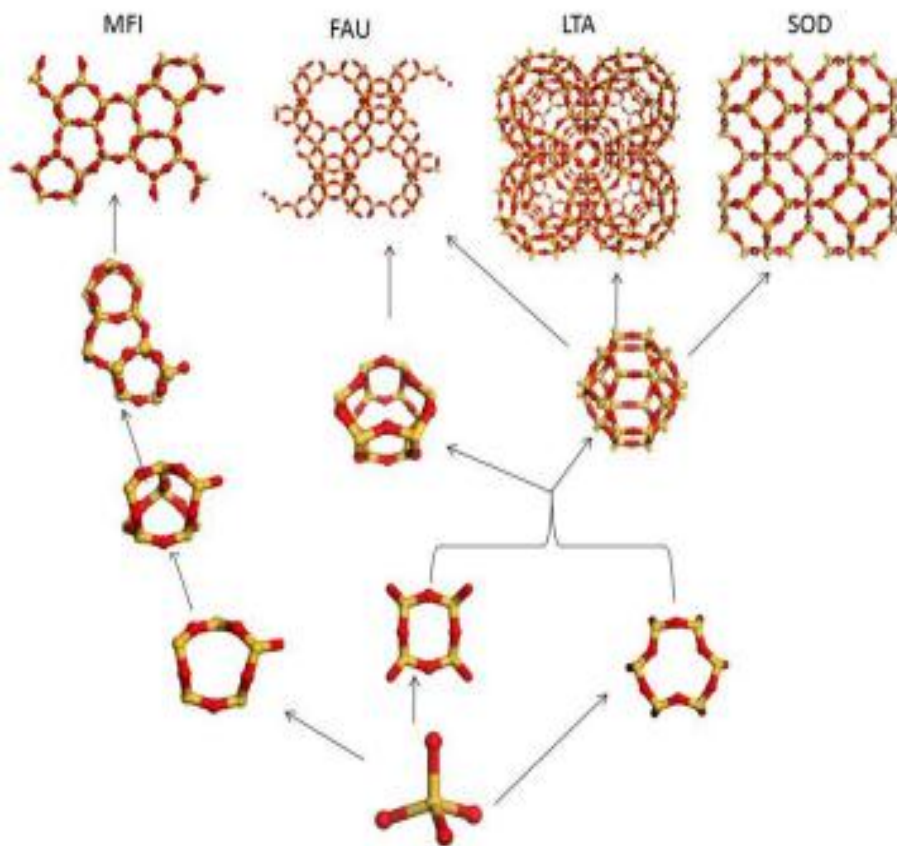
Figura 1. Estructuras de construcción secundarias SBU



Fuente (Baerlocher, Meier, & Olson, 2013)

Las estructuras secundarias se condensan para formar estructuras terciarias, las cuales al unirse entre ellas y variar la relación Si/Al, dan lugar a armazones más complejos como los que se describen en la **Figura 2.** En el proceso de formación van apareciendo canales o cavidades de distinto tamaño, donde se alojan moléculas de agua. Los canales están conectados entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes (Gomez, 2001).

Figura 2. Proceso de formación de la estructura de una zeolita.



Fuente (Rojas, 2012)

Los distintos sistemas de poros y cavidades que componen las redes están ordenados por un código de tres letras dado por la Comisión de Estructuras de la asociación Internacional de Zeolitas (IZA). Cada código describe todas las variantes de una estructura con topología determinada: conectividad de los átomos tetracoordinados, tamaño y forma del poro, dimensiones del sistema de canales, volumen, ordenación de las cajas estructurales y tipo de sitios de intercambio disponibles (Pellejero, 2012). En la **Tabla 1** Se presentan las propiedades estructurales de las zeolitas obtenidas en este trabajo.

Tabla 1. Características estructurales de las zeolitas obtenidas.

| Estructuras | Características de los canales: Dimensión (nm) | Densidad estructural (T/1000 Å ³) | Unidades de construcción secundaria | Unidades de construcción primaria | Tamaño del anillo (átomos) d |
|-------------|---|---|---|-----------------------------------|------------------------------|
| LTA | 0,41x0,41 Dirección [100] 3-dimensional | 12,9 | 8 (de la unión 4-4 , 6-2) y 6 1-4-1 o 4-2 | D4R SOD LTA | 8,6,4 |
| FAU | 0,74x0.74 dirección [111] 3-dimensional | 13,3 | 6-6 , 6-2, 6 o 4-2 , 1-4-1 o 4 | D6R SOD | 12,6,4 |

1.1.1. Propiedades y Aplicaciones de las zeolitas

El tamaño y uniformidad del espacio microporoso de las zeolitas les confiere una serie de importantes propiedades tales como:

- **Intercambio iónico:** las zeolitas que contienen átomos tetraédricos en un estado de oxidación formal inferior a +4 poseen cargas negativas en la red, lo que determina la presencia de cationes compensadores en el interior del sistema de canales y cavidades. Estos cationes poseen generalmente una gran movilidad y es posible intercambiarlos por otros, la capacidad de intercambio iónico aumenta con la carga negativa que se soporte en la red (Medrano , Gonzales, & Maldonado , 2006)
- **Adsorción :** Las zeolitas ofrecen una elevada superficie específica y capacidad de adsorción, debido a la presencia de canales y cavidades en el interior de la estructura, permitiendo únicamente el acceso a moléculas de tamaño inferior al del poro, en ocasiones son considerados tamices moleculares (Villavicencio, Molina , & Fernandez, 2009)
- **Actividad catalítica:** son considerados excelentes catalizadores heterogéneos gracias a su estructura microporosa, variedad en composición química, gran facilidad para intercambiar cationes

compensadores de carga y por la presencia de sitios ácidos y básicos en su estructura. Las zeolitas con sodio y potasio son muy poco activas para aplicaciones catalíticas por lo cual tienen mayor actividad aquellas que son ácidas o que han sido intercambiadas con cationes alcalinotérreos o de tierras raras (Morante, 2004) .

Debido a la gran variedad de propiedades que presentan las zeolitas, se encuentran un gran número de aplicaciones para ellas, como:

- **Intercambiadores iónicos:** Son utilizados para eliminar la dureza del agua la cual es causada por altas concentraciones de iones Ca^{+2} y Mg^{+2} , los cuales son cationes divalentes, que provocan problemas de formación de depósitos e incrustaciones y dificulta la acción de los detergentes ya que se forman espumas y precipitados que reducen su eficiencia. Se emplean igualmente en remoción de metales pesados y NH_4^+ , presentes en aguas residuales y en la recuperación de isótopos radiactivos (Cs^+ y Sr^{+2}) de las aguas residuales de las plantas nucleares (Agouborde, 2008).
- **Adsorbentes:** Al presentar gran capacidad de adsorción se emplean como adsorbentes para limpiar el suelo agrícola de cationes como el Cd^{2+} y también de aguas residuales (Vasylechko, y otros, 2003). Se emplea igualmente en la purificación del aire y separación de gases como SO_2 , NO y CO_2 (Honghong, Deng, Tang, Qiongfeng, Zhou, & Haiyan, 2012).
- **Catalizadores:** Debido a sus propiedades ácidas y su gran selectividad, estos materiales microporosos son usados para la catálisis en el foco de conversiones de hidrocarburos, la cual cubre una amplia gama de procesos relacionados con el mejoramiento de petróleo crudo y gas natural. Esto incluye, entre otros, el craqueo catalítico en lecho fluido (FCC), hidrocrqueo, desparafinado, alquilación alifática, isomerización, oligomerización, la transformación de compuestos aromáticos,

transalquilación, así como la conversión de metanol en hidrocarburos (Stöcker, 2005). Igualmente zeolitas tipo NaY y NaX han sido empleadas para catalizar alquilaciones (Selva, Tundo, & Perosa, 2001) y metilaciones con aminas (Thirugnanasamy & Kasi, 2004).

1.1.2. Zeolita Faujasita X

Esta zeolita presenta buenas propiedades para su empleo en catálisis básica heterogénea, la cual presenta estructura abierta (llamada estructura FAU), tiene una relación Si/Al baja aproximada a la unidad (1-1,5), igualmente presenta buena capacidad de intercambio iónico por poseer, un tamaño de poro grande (7,4 Å).

Dentro de las zeolitas tipo Faujasita X existen dos estructuras distintas la FAU (cúbica) y la EMT (hexagonal). Ambas pueden formarse a partir de unidades primarias con forma de octaedros truncados, denominados sodalita, los cuales se unen siempre tetraédricamente a través de prismas hexagonales.

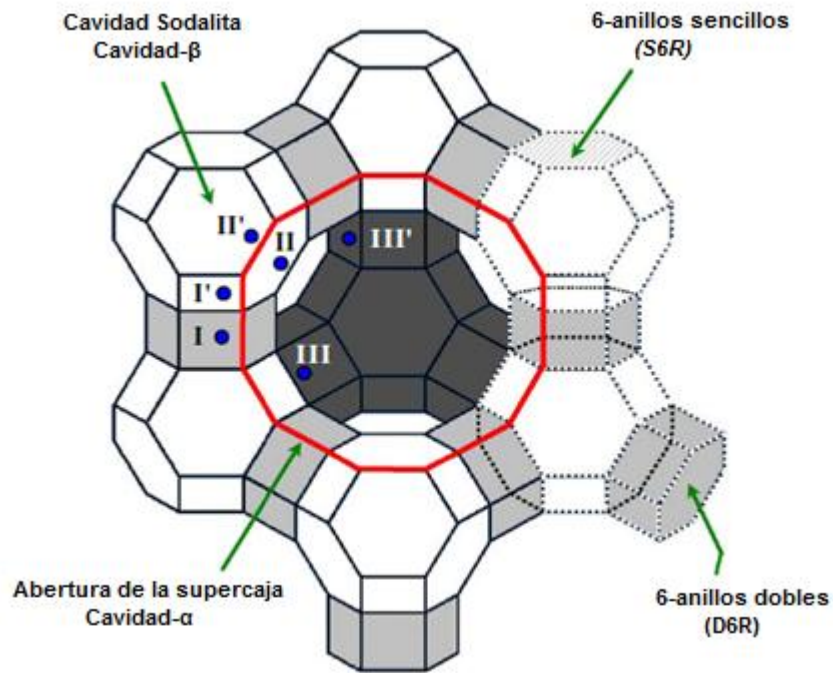
1.1.2.1. Localización de los cationes

Es importante conocer las ubicaciones que pueden tener los cationes en la estructura para comprender las propiedades de la zeolita objeto de estudio en nuestro caso la Faujasita X.

En el caso de zeolitas con estructura FAU existen, seis posiciones disponibles donde pueden situarse los cationes que compensan la carga negativa, estas posiciones se observan en la **Figura 3**. La posición **I** está situada en el centro de los prismas hexagonales que unen dos unidades sodalita. Los cationes en las posiciones **II** y **III** se encuentran en la supercavidad sobre las caras hexagonales no compartidas y sobre las caras cuadradas, respectivamente, estos cationes son los que interactúan directamente con los adsorbatos presentes en la cavidad Faujasita. Las posiciones **I'** y **II'** se encuentran en el interior de la unidad sodalita,

y corresponden a un desplazamiento de las posiciones I y II según el eje perpendicular a la cara. La posición III' está situada en la cavidad Faujasita (Gomez, 2001).

Figura 3. Posiciones catiónicas en la estructura FAU



Fuente (Ahmed, Young, & Crout, 2006)

La síntesis de zeolitas requiere de base una fuente de los cationes silicio, aluminio y sodio, calcio u otros dependiendo del material que se desea. Estos precursores se pueden derivar de minerales y materiales como el Clinker (Ríos & Williams, 2008), las cenizas volantes (Amrhein, y otros, 1996). En el presente trabajo se emplean las cenizas de tamo de arroz y las tierras diatomáceas (Diatomita).

1.2. Diatomita.

La diatomita es una roca silíceas (sílice amorfa, ópalo) de origen sedimentario, inerte y de baja toxicidad. Además de la sílice este material fosilizado presenta

pequeñas cantidades de componentes inorgánicos asociados, como lo son el aluminio, hierro, metales alcalinos entre otros. Algunos tipos de diatomita se encuentran contaminados con arcilla en especial (esmética). Cuando estos contaminantes se encuentran en porcentajes superiores al 30% se llaman tierras moler, con contenido de agua libre (Alfaro, 2007).

La diatomita presenta propiedades físicas, químicas y térmicas, debido a su gran área superficial por unidad de masa, baja densidad aparente, son químicamente inertes y son empleadas como aislantes térmicos en un amplio rango de temperatura; también se emplea como filtro, absorbente y como materia prima para la síntesis de materiales zeolíticos.

La diatomita es un material interesante por su relativo bajo costo, alta abundancia y su alto contenido reactivo de esqueletos de sílice amorfa que hace que no sea necesaria la transformación a un estado no reactivo con activación térmica como los minerales arcillosos (Chaisena & Rangrisriwatananon, 2005).

1.3. Tamo de Arroz.

La cascarilla de arroz o tamo de arroz, es un desecho agro-industrial que se produce en altos volúmenes en zonas donde se siembra y se procesa la planta de arroz; este desecho se puede utilizar como fuente de silicio para la obtención de silicatos. La cascara constituye aproximadamente 20% en peso del grano, por lo que al realizarse la incineración de la cascarilla, la ceniza resultante contiene un porcentaje en sílice superior al 90%, haciéndolo una fuente potencial de sílice (Ahumada & Rodriguez, 2006).

1.4. Métodos de caracterización.

Los materiales zeolíticos naturales y sintéticos se caracterizan estructuralmente por Difracción de Rayos X de Muestras Policristalinas (DRX) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN), mientras que su composición y superficie se establece

por Fluorescencia de Rayos-X (FRX), Microscopia electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Infrarrojo con atenuación (ATR), entre otros.

2. MARCO DE ANTECEDENTES

A través de la historia las zeolitas han tenido un gran desarrollo; desde el descubrimiento de zeolitas naturales por el geólogo Cronstedt en 1756, seguido por Damour en 1857 quien demostró que estos minerales tenían capacidad de hidratación y en 1858 Eichhome evidenció la capacidad de intercambiar sus componentes catiónicos (Morante, 2004). La observación en 1932 por Mc Bain, sobre la capacidad de estas de intercambiar sus iones metálicos en disoluciones y que una vez anhidras, podían absorber distintos compuestos. En 1938 Barrer comenzó a estudiar las propiedades absorbentes de zeolitas naturales.

En 1948 Milton comenzó a sintetizar zeolitas del tipo A y X las cuales fueron fabricadas posteriormente a nivel industrial. En 1960, estudios realizados por Rabo comprobaron una buena actividad catalítica de la zeolita Y, aplicada a la isomerización; ese mismo año Weisz observó que algunas zeolitas utilizadas como tamices moleculares presentaban selectividad de forma. Un tiempo después, Plank en 1964 describió los primeros usos de las zeolitas como catalizadores de craqueo. A partir de 1967 se comenzaron a fabricar zeolitas con una relación alta silicio/aluminio (Gomez, 2001).

Alrededor de los años ochenta, se innovó en la sustitución parcial o total, de los materiales zeolíticos, por algunos metales de transición. Estas sustituciones dieron lugar a una gama de tamices como los aluminofosfatos y silicoaluminofosfatos.

Estudios más recientes muestran avances en síntesis de zeolitas a partir de materias renovables, con aplicaciones más variadas y estudios estructurales más detallados. En 1955 el diario RIGAKU de la Universidad de British Columbia, Vancouver, presentó un artículo sobre el estudio de la estructura cristalina de las

zeolitas Y y A en función del intercambio iónico (Docquir, Toufar, & Su, 2001). En el 2000 la Universidad de Drexel, Filadelfia, trabajó en la síntesis de zeolitas A y X a partir de cenizas y su comportamiento de intercambio iónico con los iones de cobalto (Chang & Shih, 2000). En el 2005 la Universidad de Tecnología de Suranaree, Tailandia, mostró resultados de la síntesis de zeolitas sódicas a partir de diatomita natural y modificada (Chaisena & Rangrisriwatananon, 2005).

En la universidad de Kyoto en Japón trabajaron en la síntesis de zeolita a partir de cenizas de lodos de papel a baja temperatura con adición de tierra de diatomeas (Wajima, y otros, 2006).

Investigaciones recientes en la Universidad industrial de Santander realizados por el grupo GIQUE, han mostrado avances sobre la síntesis de las zeolitas con materiales de desecho. En el 2011 se sintetizaron zeolitas tipo LTA a partir de diatomita y se emplearon en la remediación de efluentes industriales (Parra, 2011). Este mismo año realizaron la síntesis de zeolitas tipo LTA a partir de cenizas de tamo de arroz con aplicación en suavizantes de aguas (Avendaño, 2011). Más recientemente se ha realizado trabajos partiendo de la extracción de precursores del Clinker (Valdivieso, 2013) y diatomita (Sánchez, 2013) para la síntesis de zeolita tipo LTA, este ultimo innovo en la incorporación de metales de transición. Basados en la experiencia del grupo de investigación se planteó la siguiente hipótesis.

3. HIPÓTESIS

Es posible que al variar el tiempo de envejecimiento en la síntesis de la zeolita tipo Faujasita NaX, a partir de aluminio post-consumo y silicato derivado de diatomita y cenizas de tamo de arroz se modifique el tamaño del cristalito, propiciando cambios en sus propiedades de intercambio iónico con cadmio.

4. OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GENERAL:

Sintetizar la zeolita tipo Faujasita NaX a partir de silicato obtenido de diatomita, tamo de arroz y de aluminato derivado de aluminio post-consumo para evaluar el tamaño de cristalito y su relación con el intercambio iónico.

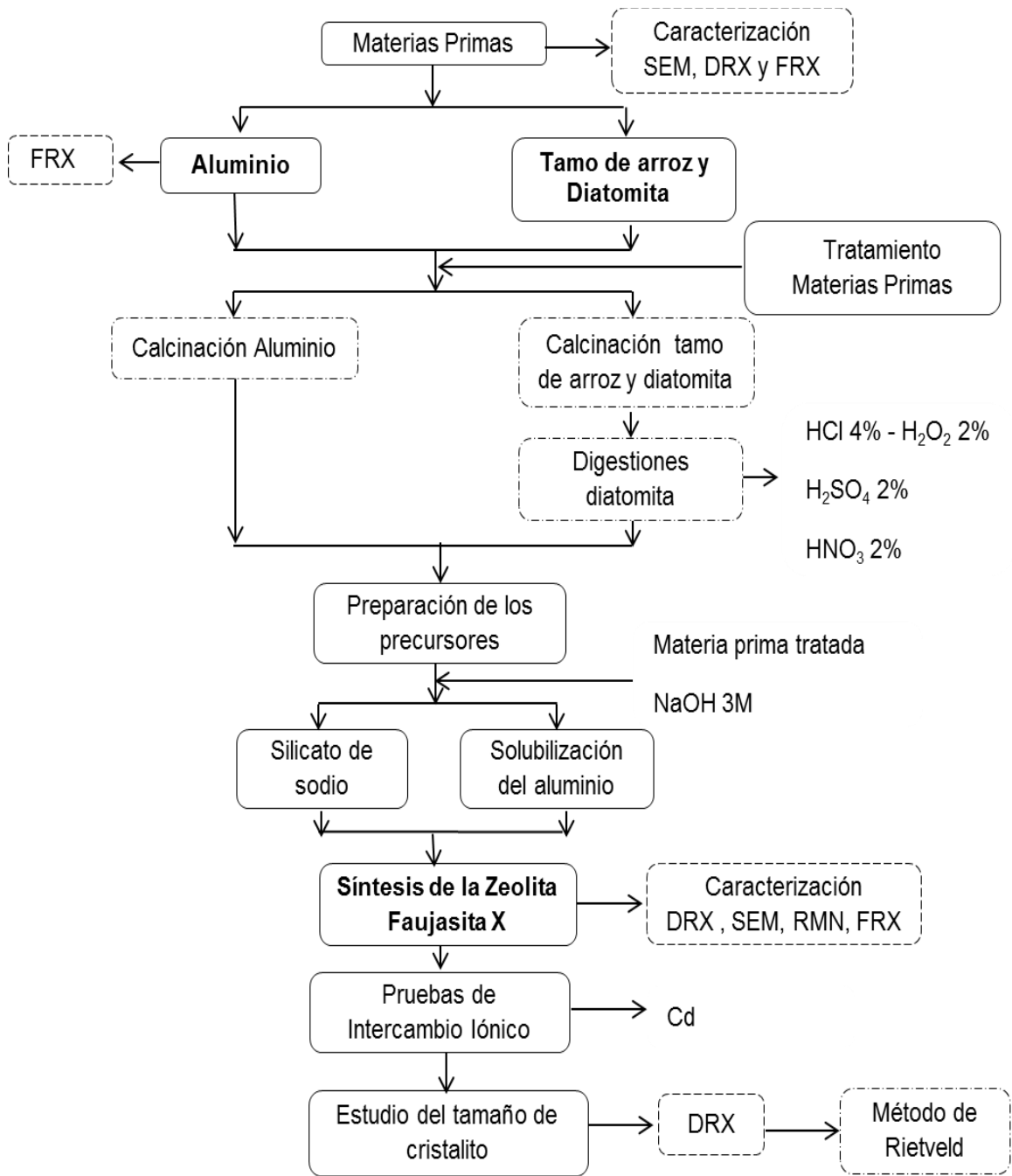
4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Derivar los precursores de silicato de sodio y aluminato, de la diatomita, las cenizas de tamo de arroz y el aluminio postconsumo.
- Sintetizar la zeolita tipo Faujasita NaX a partir de aluminio post-consumo y silicato derivado de tamo de arroz.
- Sintetizar la zeolita tipo Faujasita NaX a partir de aluminio post-consumo y silicato derivado de diatomita.
- Estudiar los cambios en el tamaño del cristalito de las zeolitas sintetizadas y su relación en el intercambio iónico con cadmio.

5. METODOLOGÍA

Para el desarrollo de la presente investigación se tuvo en cuenta el diagrama mostrado en la **Figura 4**.

Figura 4. Representación general de la metodología experimental



Descripción de la metodología experimental:

5.1. Materias primas

5.1.1. Caracterización de la diatomita y el tamo de arroz.

Las materias primas empleadas para derivar el silicato fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Difracción de Rayos X de Muestras Policristalinas (DRX).

5.1.1.1. Microscopía electrónica de barrido.

La caracterización de la microestructura de la diatomita natural, se realizó con imágenes amplificadas obtenidas por medio de un microscopio electrónico de barrido marca FEI QUANTA 200 ubicado en el Centro de Equipos Interfacultades de la Universidad Nacional de Colombia y un microscopio óptico convencional marca OLYMPUS BX51 ubicado en la Escuela de Geología de la Universidad Industrial de Santander. La caracterización de la microestructura de las cenizas del tamo se realizó con imágenes amplificadas obtenidas por medio de un microscopio electrónico QUANTA FEG 650 ubicado en el laboratorio de microscopía en el Parque Tecnológico Guatiguará

5.1.1.2. Análisis elemental.

Se determinó la composición de la diatomita y del tamo en porcentaje elemental, mediante fluorescencia de rayos-X (FRX), empleando un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva 4KW marca BRUKER y modelo S8 TIGER.

5.1.1.3. Caracterización Mineralógica.

La identificación y cuantificación de las fases cristalinas y amorfas presentes en la muestra sólida de diatomita, se llevó a cabo mediante difracción de rayos X de

muestras policristalinas (DRX), empleando un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 DISCOVER ubicado en el laboratorio de difracción de rayos X en el parque tecnológico Guatiguará (Universidad Industrial de Santander).

5.1.2. Caracterización de aluminio

Las anillas de latas de bebidas se caracterizaron por fluorescencia de rayos X, para determinar la composición elemental. Se empleó un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva 4KW marca BRUKER y modelo S8 TIGER.

5.2. Tratamiento de las materias primas

5.2.1. Calcinación.

Se tomaron muestras representativas de diatomita y tamo de arroz, se calcinaron a 600°C durante 12 horas para eliminar el material orgánico presente en ellas. La diatomita calcinada y las cenizas de tamo de arroz se caracterizaron por DRX empleando un difractómetro de polvo marca BRUKER, modelo D8 DISCOVER, ubicado en el laboratorio de difracción de rayos X en el parque tecnológico de Guatiguará. En el caso del aluminio post-consumo se tomaron 50g de anillas de latas se lavaron y se calcinaron a 600°C durante una hora, una vez terminado este tiempo, las anillas calientes a 600°C se sacaron del horno para ser introducidas en una mezcla sobresaturada de NaCl con hielo, esto con el fin de generar un choque térmico.

5.2.2. Digestiones.

La muestra de diatomita calcinada se sometió a un estudio con digestiones ácidas diluidas. Para cada ensayo se tomaron 2g de diatomita calcinada y 20mL de solución lixivante. Se emplearon 3 soluciones lixiviantes y combinaciones secuenciales de ellas. La composición y combinación empleada para cada digestión se especifica en la **Tabla 2**. Cada digestión se realizó en un autoclave de

teflón durante 6h a 90°C y 750rpm. El producto obtenido de cada digestión se filtró, secó a 200°C y sus filtrados se analizaron por absorción atómica para determinar la concentración de hierro y aluminio en un espectrómetro de absorción atómica marca PERKIN ELMER 372 ubicado en la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander. El sólido generado de la extracción con menor porcentaje de hierro y aluminio se caracterizó por DRX y FRX.

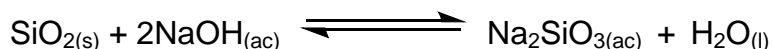
Tabla 2. Composición y secuencias de las soluciones lixiviantes utilizadas en la Diatomita Calcinada.

| Tratamiento | Solución Extractora |
|-------------|--|
| 1 | HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v |
| 2 | HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v , HNO ₃ 2% p/v |
| 3 | HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v , HNO ₃ 2% p/v, H ₂ SO ₄ 2% p/v |
| 4 | H ₂ SO ₄ 2% p/v, HNO ₃ 2% p/v, HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v |
| 5 | H ₂ SO ₄ 2% p/v, HNO ₃ 2% p/v |
| 6 | HNO ₃ 2% p/v |
| 7 | HNO ₃ 2% p/v , HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v |
| 8 | HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v, H ₂ SO ₄ 2% p/v |
| 9 | HNO ₃ 2% p/v, H ₂ SO ₄ 2% p/v |
| 10 | H ₂ SO ₄ 2% p/v , HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v |
| 11 | HNO ₃ 2% p/v, H ₂ SO ₄ 2% p/v, HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v |
| 12 | H ₂ SO ₄ 2% p/v, HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v, HNO ₃ 2% p/v |
| 13 | H ₂ SO ₄ 2% p/v, HNO ₃ 2% p/v, HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v |
| 14 | HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v, H ₂ SO ₄ 2% p/v, HNO ₃ 2% p/v |
| 15 | HNO ₃ 2% p/v, HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v, H ₂ SO ₄ 2% p/v |

5.3. Preparación de los precursores

5.3.1. Silicato de Sodio.

La extracción del silicio como silicato de sodio a partir de la diatomita se realizó en base a las condiciones encontradas en trabajos previos del grupo de investigación GIQUE [Parra et al.2010]. El sólido obtenido después de realizar el tratamiento ácido con mejor extracción de hierro y aluminio se hizo reaccionar estequiométricamente con NaOH 3M para obtener el silicato de sodio (**Reacción 1**).



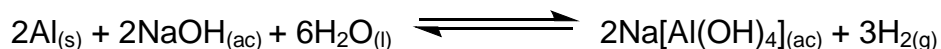
Reacción 1. Solubilización del óxido de silicio como silicato de sodio.

La extracción se realizó en autoclaves de teflón usando 4g del sólido en cada extracción, a una temperatura de 90°C durante 6h y 750rpm.

La extracción del silicio como silicato de sodio a partir de las cenizas del tamo de arroz se realizó directamente a la materia prima luego de la calcinación, manteniendo las mismas condiciones de extracción empleadas en la diatomita.

5.3.2. Solubilización del aluminio.

Para solubilizar el aluminio, se tomaron 20g de aluminio luego del tratamiento de calcinación y se hicieron reaccionar con 247mL de NaOH 3M siguiendo la **Reacción 2**. El producto de esta reacción se filtró obteniendo el aluminio solubilizado y un sólido denominado AR1 el cual se caracterizó por FRX.



Reacción 2. Solubilización de aluminio empleando hidróxido de sodio.

5.3.3. Determinación de la concentración del silicato de sodio.

Se cuantificó el silicio presente en el silicato obtenido a partir de tamo de arroz y diatomita usando absorción atómica para silicio empleando un espectrómetro de absorción atómica marca THERMO ELECTRON ubicado en la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

5.3.4. Determinación de la concentración de aluminio.

Se cuantificó la solución obtenida después de filtrar la reacción de solubilización usando absorción atómica para aluminio, empleando un espectrómetro de absorción atómica marca PERKIN ELMER 372 ubicado en la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

5.4. Síntesis y caracterización de la zeolita tipo Faujasita NaX

5.4.1. Síntesis de la zeolita tipo Faujasita NaX empleando el silicato de sodio extraído del tamo de arroz.

El silicato extraído del tamo de arroz luego de ser cuantificado se mezcló gota a gota con la solución de aluminio solubilizado, conservando fija las relaciones Si/Al que se describen a continuación, la mezcla se mantuvo en constante agitación, una vez finalizada la adición, se dejó en agitación por 30min a temperatura ambiente, para luego dejar el autoclave en reposo por 24h (Tiempo de Maduración), para luego realizar los estudios de envejecimientos descritos más adelante.

5.4.1.1. Estudio de la relación Si/Al.

Mediante síntesis hidrotérmica se quiso sintetizar una zeolita tipo Faujasita NaX de relación Si/Al de 1,2, para lo cual se realizaron ensayos agregando los precursores con relación estequiométrica Si/Al de 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8, 2,0, 2,2, 2,4,

2,6, 2,8 y 3,0. Estos ensayos se realizaron con 24 horas de maduración a temperatura ambiente, sin agitación y 16 horas de envejecimiento a 90°C a presión autógena. Los sólidos fueron filtrados, lavados con agua destilada, secados a 90°C por 24h y denominados T1, T2, T3, T4, T5, T6, T7, T8, T9, T10, T11, T12 y T13 respectivamente. Cada uno de los sólidos se caracterizó por DRX.

5.4.1.2. Estudio del tiempo de envejecimiento.

Con la relación de Si/Al seleccionada para la síntesis de la zeolita Faujasita NaX, se mostrara como única fase cristalina, se realizó un estudio de los tiempos de envejecimiento a 0, 4, 8,16 y 24h a 90°C.

El producto obtenido luego del envejecimiento, se filtró, lavó con agua desionizada y se secó a 90°C por 24h, los sólidos se denominaron TE1, TE2, TE3, TE4 y TE5 en relación con los tiempos de envejecimiento. La zeolita sintetizada fue caracterizada por DRX, FRX, RMN y SEM.

5.4.2. Síntesis de la zeolita tipo Faujasita NaX empleando el silicato de sodio extraído de la diatomita.

Para la síntesis de la zeolita Faujasita NaX a partir de la diatomita, se mezcló en un autoclave de teflón de 60mL del silicato extraído de la diatomita con la solución de aluminio, conservando una relación Si/Al de 1,2 y 2,4 en el crudo de reacción. Una vez finalizada la adición de los precursores se dejó en agitación por 30min y se llevó a diversos tiempos de maduración tal como se muestra a continuación.

5.4.2.1. Estudio del tiempo de maduración.

El gel de reacción producto de la mezcla de los precursores con relación Si/Al 1,2 se sometió a una maduración de 24 y 120h a temperatura ambiente, una vez finalizada la maduración los crudos de reacción se sometieron a envejecimiento a

90°C por 0, 8, 16 y 24h. En la relación Si/Al 2,4 se realizó una maduración de 24 y 48 horas, y los crudos de reacción se sometieron a envejecimiento por 0, 8, 16 y 24h. Cada uno de los productos obtenidos luego del envejecimiento, se filtraron, lavaron con agua desionizada y se secaron a 90°C. Los sólidos se denominaron DE1, DE2, DE3 y DE4 para la relación Si/Al 1,2 y maduración de 24h siguiendo la secuencia de los tiempos de envejecimiento, mientras que para la maduración 120h se nombraron, DE5, DE6, DE7 y DE8. Los sólidos con relación 2,4 y 24h de maduración se denominaron ADE1, ADE2, ADE3 y ADE4 y los de 48 horas de maduración ADE5, ADE6, ADE7 y ADE8. Todos los materiales sintetizados se caracterizaron por DRX.

5.5. Pruebas de intercambio iónico.

0,1g de los sólidos denominados TE1, TE3, TE4 y TE5 obtenidos de la síntesis con variación en los tiempos de envejecimiento a partir de silicato del tamo y los sólidos denominados ADE5, ADE6, ADE7 y ADE8 de la síntesis a partir de silicato de la diatomita, se secaron a 300°C en un balón bajo flujo constante de Argón durante 30min, una vez finalizado este tiempo el sólido se llevo a temperatura ambiente conservando la atmosfera de argón, para luego agregarle a cada muestra 26,93mL de Nitrato de Cadmio a 1000ppm sometiendo la mezcla a una agitación de 750rpm a 50°C, durante 2,5h, tomando alícuotas de la solución cada 30min, con el objeto de determinar la concentración de cadmio por AA en la solución (espectrofotómetro de absorción atómica marca PERKIN ELMER 372 ubicado en la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander) y así lograr establecer una la cinética de intercambio iónico de los sólidos.

5.6. Estudio del tamaño del cristalito.

Al perfil obtenido por DRX de la muestra generada a partir del tamo de arroz e intercambiada por cadmio, se le realizó un refinamiento de mínimos cuadrados por el método de Rietveld empleando el software comercial MAUD determinando el tamaño de cristalito promedio.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Materias Primas

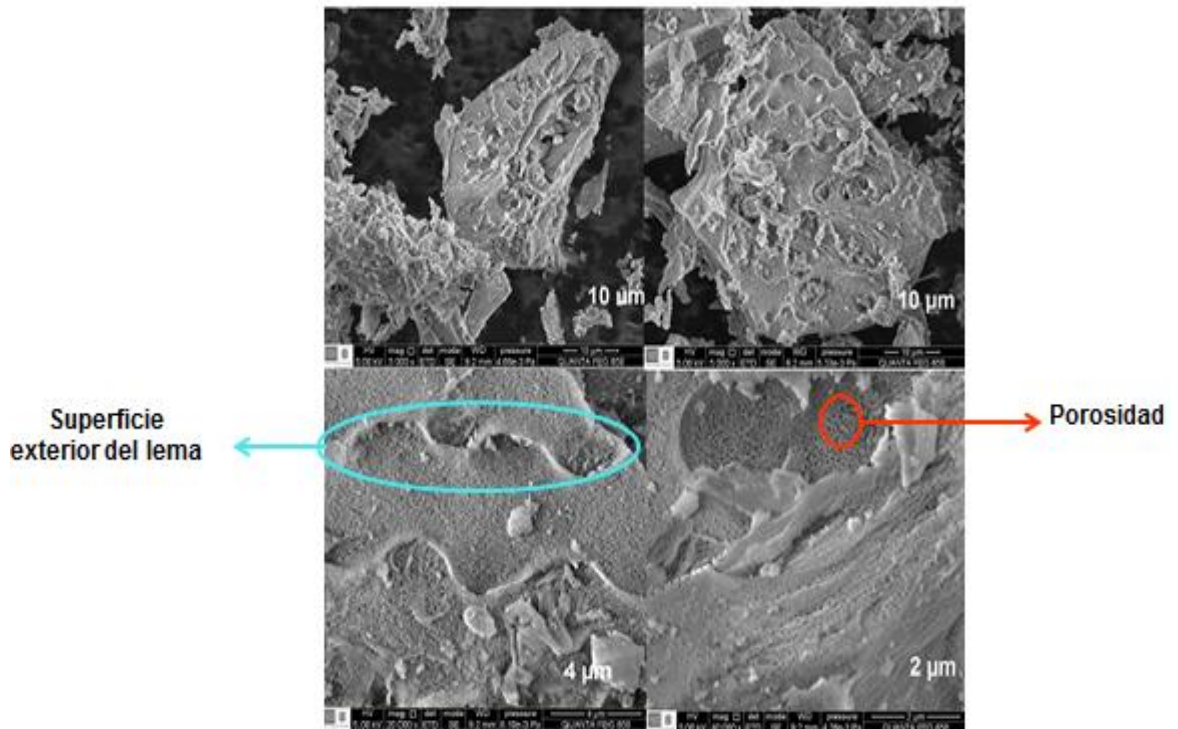
Las materias primas empleadas como el tamo de arroz y la diatomita fueron caracterizadas por (SEM), Fluorescencia de Rayos X (FRX) y (DRX). Las anillas de latas fueron analizadas por Fluorescencia de Rayos X para conocer su composición elemental.

6.1.1. Caracterización del tamo de arroz calcinado

6.1.1.1. Microscopía electrónica de barrido

En la microfotografía que se muestra en la **Figura 5** se evidencia la presencia de partículas amorfas; se observa la superficie exterior del lema la cual es altamente estriada, estas estructuras estriadas tienen un perfil lineal (Byung, Seung, Kwang, Adya, Tae-Ho, & Yoon, 2003). Son evidentes los pequeños poros que presenta el material y el brillo indica la presencia de sílice, donde no se observa brillo puede indicar que la sílice está concentrada en otras regiones como las puntas de las cúpulas y sus hombros (Ospina, Gutierrez, Delvasto, Monzó, Borrachero, & Paya, 2009)

Figura 5. Microscopía electrónica de barrido del tamo de arroz calcinado



6.1.1.2. Análisis elemental

El análisis por Fluorescencia de Rayos-X de la muestra del tamo luego de ser calcinado, arroja la concentración en porcentaje en peso de cada uno de los elementos presentes en él, y en ppm para los elementos en menor proporción, los resultados se presentan en la **Tabla 3**. Se evidencia que el elemento en mayor proporción en las cenizas del tamo es el silicio con un 34,35%, seguido por el potasio con 2,66%. Se encuentran otros elementos con una concentración menor al 1% como fósforo, calcio, magnesio, azufre, manganeso, plomo, hierro, cinc, cloro, aluminio, rubidio, bario, estroncio, cobre, cromo, níquel y molibdeno. Basados en la alta concentración de silicio las cenizas se convierten en un buen precursor para la síntesis de materiales zeolíticos.

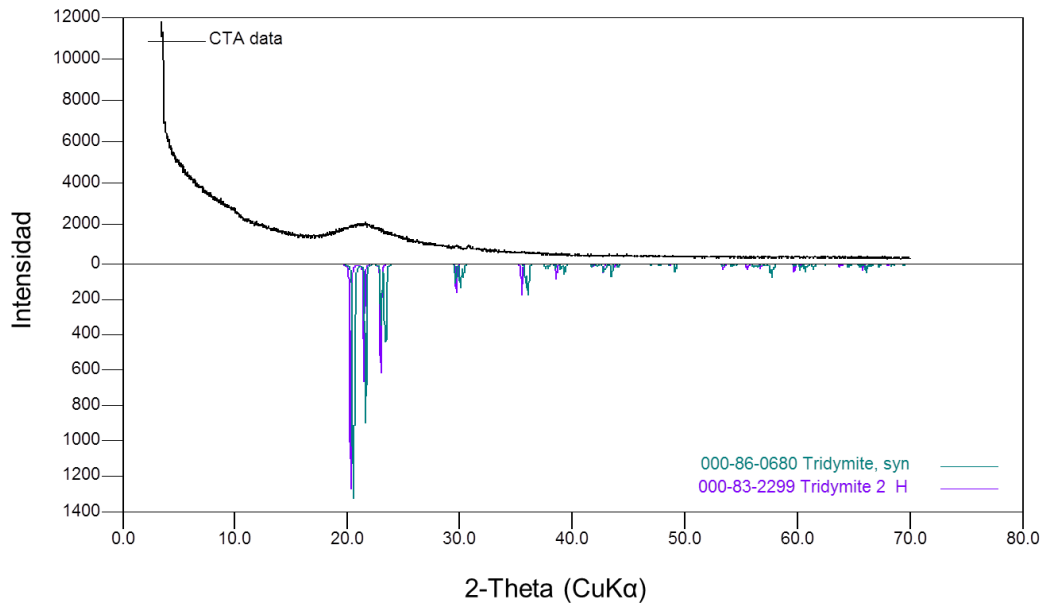
Tabla 3. Fluorescencia de Rayos X de las cenizas del tamo de arroz

| Elemento | Concentración |
|----------|---------------|
| Si | 34,35% |
| K | 2,66% |
| P | 0,69% |
| Ca | 0,57% |
| Mg | 0,23% |
| S | 0,22% |
| Mn | 0,17% |
| Pb | 0,07% |
| Fe | 0,05% |
| Zn | 0,04% |
| Cl | 0,04% |
| Al | 0,03% |
| Rb | 0,02% |
| Ba | 0,02% |
| Sr | 47 ppm |
| Cu | 46 ppm |
| Cr | 39 ppm |
| Ni | 21 ppm |
| Mo | N.C |

6.1.1.3. Caracterización mineralógica

El análisis por Difracción de Rayos-X se muestra en la **Figura 6**. Se observan dos polimórficas de cuarzo, *tridimita syn* (SiO_2) con tarjeta PDF 86-0680 y *tridimita 2H* (SiO_2) con tarjeta PDF 83-2299. Estas fases de cuarzo amorfo podría considerarse como ópalo, el cual es la forma en la que se presenta el óxido de silicio con diferentes grados de hidratación en productos vegetales como es el caso de la cascarilla de arroz. El ópalo presenta patrones de DRX que exhiben dos bandas amplias en el perfil de difracción; una se presenta a 9° (2-theta) y el otro entre 18 y 26° (2-theta). (Lanning, Ponnalya, & Crumpton, 1958).

Figura 6. Perfil de Difracción de Rayos X del tamo de arroz calcinado



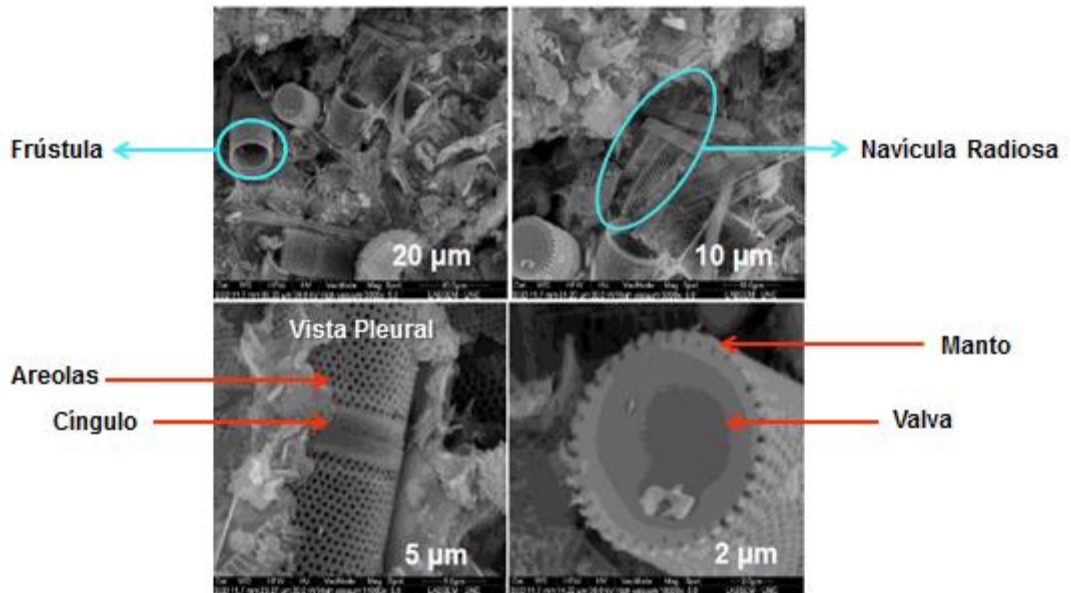
6.1.2. Caracterización de la diatomita

6.1.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido

En la micrografía se evidencia que las diatomeas más abundantes en la muestra son de la clase *Coscinodiscophyceae* o diatomeas céntricas del orden de las *Aulacoseirales* centrales de la especie *Aulacoseira granulata*. En la **Figura 7** se observa la forma cilíndrica de la frústula, viéndose claramente las valvas circulares con sus areolas del manto; en una vista pleural se observan las espinas cortas que unen las valvas y se observa la sutura o cíngulo. (Naranjo, Gaviria, & Manosalva, 2007).

En la muestra también hay presencia de otras especies como la *Navicula Radiosa* y *pinularia Cf major*.

Figura 7. Microscopía Electrónica de Barrido de la diatomita



Fuente: (Parra, 2011).

6.1.2.2. Análisis elemental

El análisis de la muestra de diatomita natural por Fluorescencia de Rayos X arroja la composición elemental expresada en porcentaje en peso de cada elemento presente en la muestra y en ppm los que se encuentran en menor proporción, estos se muestran en la **Tabla 4**.

Los resultados indican que el elemento más abundante en la muestra es el silicio con 27,18%, seguido por el aluminio con un 7,31%, el hierro con 3,04% y el potasio con 1,43 %. Con porcentajes menores al 1% se encuentra presencia de titanio, calcio, magnesio, bario, circonio, azufre, estroncio, fosforo, rubidio, sodio, cinc, vanadio, entre otros. El alto contenido de silicio debido al esqueleto de sílice que queda luego de que la célula de la diatomea muere, hace a la diatomita un mineral con un alto contenido de silicio como se observa en el análisis por

fluorescencia con 27,18% de silicio, convirtiéndola en una evidente fuente de silicio utilizada para la extracción del precursor silicato de sodio empleado en la síntesis de zeolitas. (Alfaro, 2007).

Tabla 4. Fluorescencia de Rayos X de la diatomita natural

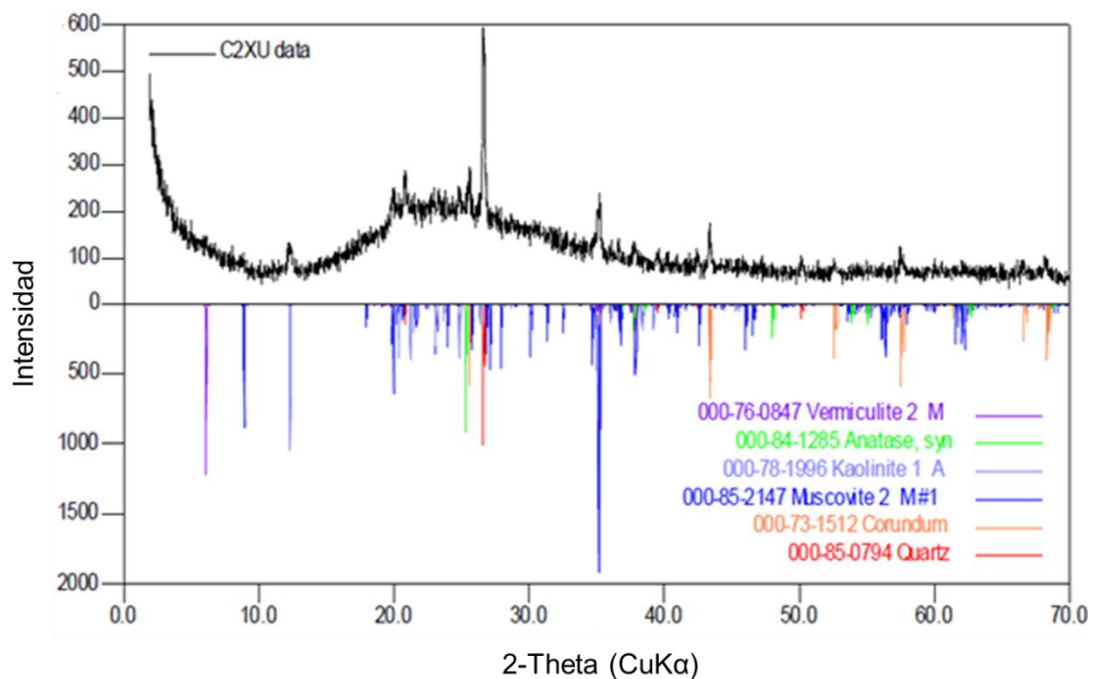
| Elemento | Concentración |
|----------|---------------|
| Si | 27,18% |
| Al | 7,31% |
| Fe | 3,04% |
| K | 1,43% |
| Ti | 0,52% |
| Ca | 0,34% |
| Mg | 0,13% |
| Ba | 0,07% |
| Zr | 0,07% |
| S | 0,04% |
| Sr | 0,03% |
| P | 0,03% |
| Rb | 0,02% |
| Na | 0,02% |
| Zn | 0,01% |
| V | 0,01% |
| Cr | 66 ppm |
| Nb | 59ppm |
| Cu | 49 ppm |
| Mn | 47 ppm |
| As | 38 ppm |
| Ni | 34 ppm |
| Y | N.C |

6.1.2.3. Caracterización mineralógica

El análisis de los perfiles de DRX se realizó utilizando el programa comercial SERCH-MACHT con el cual se realizó un análisis cualitativo, el cual arrojó fases cristalinas como *vermiculita*, *anatasa*, *caolinita*, *moscovita* y *cuarzo* como se observa en el perfil de Difracción de Rayos X en la **Figura 8**. La *Moscovita* $((Na_{0,37}K_{0,60})(Al_{1,84}Ti_{0,02}Fe_{0,10}Mg_{0,06})(Si_{3,03}Al_{0,97})O_{10}(OH)_2)$ PDF 85-2147, *Caolinita* $(Al_2(Si_2O_5)(OH)_4)$ PDF 78-1996 y *Vermiculita* $(Mg_{3,41}Si_{2,86}Al_{1,14}O_{10}(OH)_2(H_2O)_{3,72})$ PDF 76-0847, son minerales compuestos principalmente por oxo-hidróxidos de

aluminio y silicio que contienen cationes compensadores de carga como el hierro, titanio, magnesio, potasio y sodio. La *Anatasa* (TiO_2) PDF 84-1285 como su formula lo indica es un óxido de titanio y se evidenció la presencia de las fase *Cuarzo* (SiO_2) con PDF 85-0794, el cual se convierte en una de las principales fuentes de Silicio. Se observa una elevación del ruido de fondo (background) en la región de 19 a 30° (2-Theta), atribuido a la presencia de material amorfo correspondiente a ópalo y cuarzo amorfo. Las fases observadas relacionan y corroboran los resultados mostrados en el análisis elemental.

Figura 8. Perfil de Difracción de Rayos X de la diatomita natural



6.1.3. Caracterización Aluminio

6.1.3.1. Análisis Elemental

El análisis por Fluorescencia de Rayos-X de la muestra de las anillas de latas de bebidas, arroja la concentración en porcentaje en peso de cada uno de los elementos presentes en ellas, los resultados se presentan en la **Tabla 5**. En los

resultados se observa que el componente principal es el aluminio con un 92,65%, seguido por el magnesio con 4,42%, el silicio con 1,39%, el manganeso con 0,36%, el hierro con 0,29%, entre otros.

Tabla 5. Fluorescencia de Rayos X de las anillas de latas de bebidas

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

De la literatura se conoce que la fabricación de estas anillas se realiza mediante una aleación de aluminio la cual se designa con un número de 4 dígitos. El primer dígito indica el tipo de aleación, de acuerdo con el elemento minoritario de mayor proporción. El segundo indica las aleaciones específicas en la aleación, los dos últimos indican la aleación específica de aluminio o la pureza de éste. En este caso la aleación empleada es una aleación aluminio-magnesio conocida industrialmente con el número 5154 siendo una aleación de alta resistencia (Facultad de Ciencias Exactas, 2011)

Esto es concordante con los resultados obtenidos en donde el elemento minoritario de mayor proporción es el magnesio indicando el tipo de aleación, el

aluminio indica la aleación específica y los dos últimos números especifican que tiene impurezas atribuidas principalmente al silicio. El alto porcentaje de aluminio hace a las anillas de latas de bebida una buena fuente de aluminio para la preparación de precursores empleados en la síntesis de zeolitas.

7. Tratamiento de la materia prima

7.1. Calcinación

Al calcinar la diatomita y el tamo de arroz se quisieron eliminar los compuestos orgánicos volátiles presentes en ellas. En el caso de la diatomita se intensificó su color inicial volviéndose de un color naranja más intenso, en el caso del tamo se obtuvieron unas cenizas de color gris atribuido a una combustión incompleta. Para el aluminio se realizó el choque térmico para así amorfizarlo y aumentar su maleabilidad para cortarlo en trozos. Se realizó el análisis elemental de las anillas luego de calcinarlas el cual se muestra en la **Tabla 6**. El porcentaje de aluminio es del 64,97%, el magnesio es del 28,48%, el silicio de 3,10%, el hierro del 1,03%, el manganeso de 0,65% entre otros. Comparando los resultados de la fluorescencia con los obtenidos para las anillas antes de calcinarlas se observa una disminución en el porcentaje de aluminio atribuida a la oxidación de aluminio al contacto con el oxígeno presente en el aire y el agua en el choque térmico expuesto, la cual conlleva a la fijación de oxígeno y agua, formando óxidos e hidróxidos de aluminio, los cuales generan una disolución del aluminio en la muestra, mientras que el Magnesio, el silicio, el hierro entre otros aumentan su concentración ya que no se ven afectados por la oxidación química.

Tabla 6 Fluorescencia de Rayos X de las anillas de latas de bebidas calcinadas

| Elemento | Concentración |
|----------|---------------|
| Al | 64,97% |
| Mg | 28,48% |
| Si | 3,10% |
| Fe | 1,03% |
| Mn | 0,65% |
| Ca | 0,50% |
| Na | 0,43% |
| K | 0,24% |
| Cl | 0,16% |
| S | 0,12% |
| C | 0,11% |
| P | 0,07% |
| Zn | 0,07% |
| Ga | 0,02% |
| Ni | 0,02% |
| V | 0,01% |
| Ti | 0,01% |
| Cr | 75 ppm |
| Zr | 27 ppm |

7.2. Digestiones

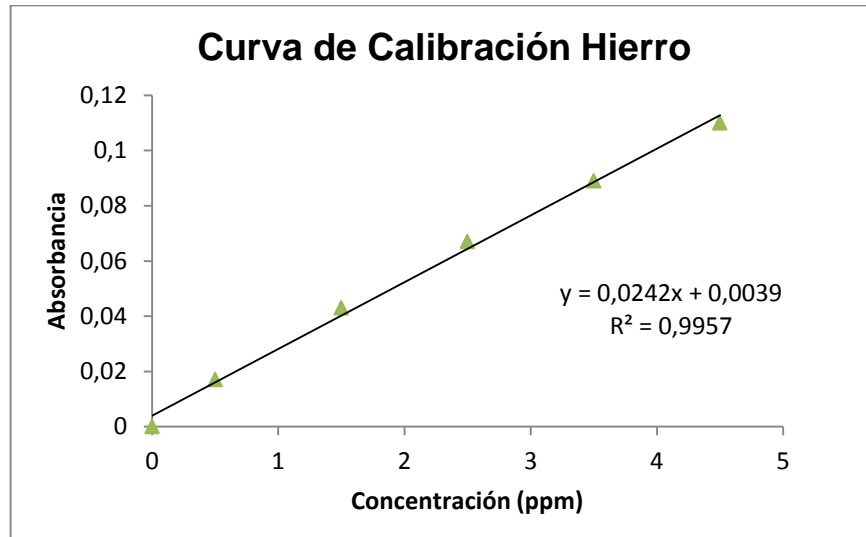
Para eliminar las impurezas causadas por la presencia de cationes contaminantes que podían afectar la síntesis, se realizaron digestiones ácidas para tratar la diatomita. Esto no se realizó para las cenizas del tamo debido a que los cationes diferentes al silicio presentes en el tamo no causan interferencia en la síntesis.

Se realizaron las 15 digestiones obteniendo 15 sólidos y 15 filtrados. Los filtrados fueron analizados por absorción atómica para hierro y aluminio los cuales son los contaminantes más abundantes en la diatomita; esto se realizó para cuantificar la cantidad de hierro y de aluminio extraído con las digestiones y escoger la mejor de ellas.

Hierro

Se prepararon patrones para realizar la curva de calibración de hierro con la cual se van a evaluar los filtrados obtenidos de las digestiones, esta se presenta en la **Figura 9**.

Figura 9. Curva de calibración para el hierro obtenida por Absorción Atómica



Gráfica realizada en software Microsoft Office Excel 2010

La curva de calibración presenta un factor de correlación de $r^2=0,9957$ demostrando una buena linealidad en la curva de calibración. El punto de corte representa la desviación estándar producida por el equipo siendo esta de $\pm 0,0039$ y el valor de la pendiente corresponde a la absorptividad del hierro en medio acuoso a temperatura ambiente.

Para calcular la concentración de hierro en los filtrados de las muestras se tomaron los datos de absorbancia a diversos factores de dilución, con el fin de realizar el despeje de la fórmula de la curva. Para conocer el porcentaje de hierro en los filtrados se realizó el siguiente cálculo teniendo en cuenta que se tomaron 2g de muestra.

Ejemplo tratamiento 1.

Para la realización de los cálculos no se tuvo en cuenta el punto de corte ya que este se tomó como el punto (0,0).

$$y = 0,0232x$$

$$[Fe] = 1027 \text{ ppm}$$

Para calcular el porcentaje de hierro en la muestra inicial antes de la digestión se tomó como referencia el porcentaje de hierro presentado en la Tabla 4.

$$2g \text{ Muestra} * \frac{3,19g Fe_2O_3}{100g} * \frac{111,68g Fe}{159,68g Fe_2O_3} * \frac{1000mg Fe}{1g Fe} * \frac{1}{0,02L} = 2231,78 \text{ ppm}$$

La concentración obtenida al realizar el cálculo se toma como la concentración total de hierro en la muestra inicial. Con cada una de las concentraciones obtenidas para cada tratamiento usando diferentes secuencias de ácidos y agentes lixiviantes individuales se calcula el porcentaje de extracción de hierro para cada tratamiento, estos porcentajes se observan en la **Tabla 7**. A continuación se muestra el ejemplo para el **Tratamiento 1**:

$$\% \text{ Extraccion de Fe} = \frac{1027ppm * 100\%}{2231,78 ppm} = 46,01 \% \text{ de Fe extraido}$$

De los resultados obtenidos se determinó que la secuencia de soluciones ácidas que realizó la mejor extracción de hierro fue la correspondiente al tratamiento 13 conformada por la secuencia H₂SO₄ 2% p/v, HNO₃ 2% p/v, HCl 4% p/v - H₂O₂ 2% p/v arrojando un porcentaje de extracción de hierro del 93,31%.

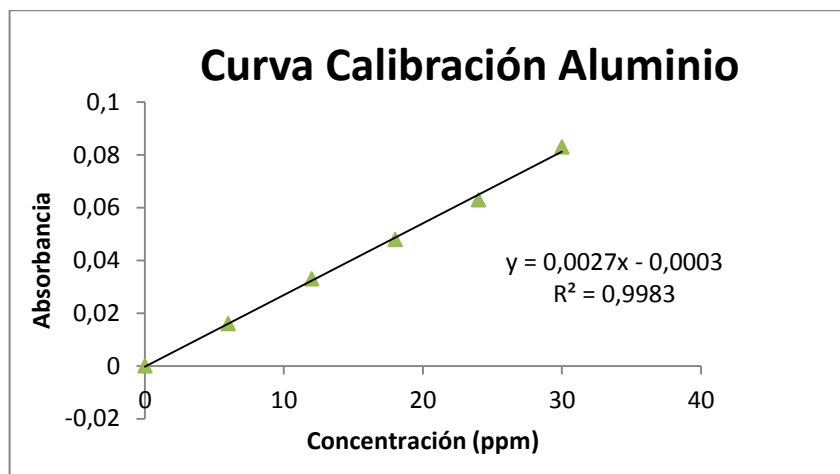
Tabla 7. Valores de concentración de Hierro registrados para las 15 muestras con su porcentaje de extracción de Hierro.

| Tratamiento | Solución Extractora | Concentración Hierro (ppm) | % Hierro |
|-------------|--|----------------------------|----------|
| 1 | HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v | 1027,0 | 46,01 |
| 2 | HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v , HNO ₃ 2% p/v | 1052,0 | 47,37 |
| 3 | HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v , HNO ₃ 2% p/v, H ₂ SO ₄ 2% p/v | 1074,0 | 48,12 |
| 4 | H ₂ SO ₄ 2% p/v | 427,0 | 19,13 |
| 5 | H ₂ SO ₄ 2% p/v, HNO ₃ 2% p/v | 1083,0 | 48,52 |
| 6 | HNO ₃ 2% p/v | 60,50 | 2,71 |
| 7 | HNO ₃ 2% p/v , HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v | 1515,5 | 67,90 |
| 8 | HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v, H ₂ SO ₄ 2% p/v | 1512,4 | 67,76 |
| 9 | HNO ₃ 2% p/v, H ₂ SO ₄ 2% p/v | 688,3 | 30,84 |
| 10 | H ₂ SO ₄ 2% p/v , HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v | 1625,3 | 72,83 |
| 11 | HNO ₃ 2% p/v, H ₂ SO ₄ 2% p/v, HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2%p/v | 1715,3 | 76,85 |
| 12 | H ₂ SO ₄ 2% p/v, HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v, HNO ₃ 2% p/v | 1690,02 | 75,11 |
| 13 | H ₂ SO ₄ 2% p/v, HNO ₃ 2% p/v, HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2%p/v | 2082,6 | 93,31 |
| 14 | HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v, H ₂ SO ₄ 2% p/v, HNO ₃ 2% p/v | 1560,0 | 69,89 |
| 15 | HNO ₃ 2% p/v, HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v, H ₂ SO ₄ 2% p/v | 1569,1 | 70,30 |

Aluminio

Se realizó una curva de calibración de aluminio para cuantificar el aluminio extraído con las lixiviaciones ácidas, esta se observa en la **Figura 10** y presenta un factor de correlación de $r^2=0,9972$ siendo un valor bueno para el ajuste de la curva.

Figura 10. Curva de calibración para el aluminio obtenida por Absorción Atómica



Gráfica realizada en software Microsoft Office Excel 2010

Se realizaron las mediciones de aluminio para los 15 filtrados y empleando la curva de calibración se calcularon las concentraciones en ppm de aluminio presente en cada uno de los filtrados, estos resultados se registraron en la **Tabla 8**. Se realizó el mismo cálculo utilizado para hallar el porcentaje de hierro en los filtrados tomando como base el porcentaje de aluminio en el análisis de FRX de la **Tabla 4**.

Tabla 8. Valores de concentración en ppm de Aluminio registrados para las 15 muestras con sus respectivos porcentajes de extracción.

| Tratamiento | Solución Extractora | Concentración Aluminio (ppm) | % Aluminio |
|-------------|--|------------------------------|------------|
| 1 | HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v | 3867,0 | 34,36 |
| 2 | HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v , HNO ₃ 2% p/v | 4012,0 | 35,65 |
| 3 | HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v , HNO ₃ 2% p/v, H ₂ SO ₄ 2% p/v | 9099,0 | 80,85 |
| 4 | H ₂ SO ₄ 2% p/v | 2957,0 | 26,28 |
| 5 | H ₂ SO ₄ 2% p/v, HNO ₃ 2% p/v | 4094,0 | 36,38 |

| | | | |
|----|---|--------|-------|
| 6 | HNO ₃ 2% p/v | 3185,0 | 28,30 |
| 7 | HNO ₃ 2% p/v , HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v | 5915,0 | 52,56 |
| 8 | HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v, H ₂ SO ₄ 2% p/v | 4349,3 | 38,65 |
| 9 | HNO ₃ 2% p/v, H ₂ SO ₄ 2% p/v | 6370,0 | 56,60 |
| 10 | H ₂ SO ₄ 2% p/v , HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v | 5459,0 | 48,51 |
| 11 | HNO ₃ 2% p/v, H ₂ SO ₄ 2% p/v, HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v | 7534,0 | 66,95 |
| 12 | H ₂ SO ₄ 2% p/v, HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v, HNO ₃ 2% p/v | 5823,0 | 51,74 |
| 13 | H ₂ SO ₄ 2% p/v, HNO ₃ 2% p/v, HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v | 4894,0 | 43,49 |
| 14 | HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v, H ₂ SO ₄ 2% p/v, HNO ₃ 2% p/v | 4549,5 | 40,43 |
| 15 | HNO ₃ 2% p/v, HCl 4% p/v - H ₂ O ₂ 2% p/v, H ₂ SO ₄ 2% p/v | 6155,2 | 54,69 |

Se encontró que la mejor extracción de aluminio se realizó con el tratamiento 3 conformada por la secuencia HCl 4% p/v - H₂O₂ 2% p/v, HNO₃ 2% p/v, H₂SO₄ 2% p/v, obteniéndose un porcentaje de extracción del 80,85%. Comparando las dos extracciones se encuentra que con el tratamiento 13 el porcentaje de extracción del hierro es del 93,31 % y del aluminio es del 43,49%, mientras que con el tratamiento 3 el porcentaje de extracción del hierro es del 48,12 % y del aluminio es del 80,85 %. En base a estos resultados se escogió el **Tratamiento 3** (HCl 4% p/v - H₂O₂ 2% p/v, HNO₃ 2% p/v, H₂SO₄ 2% p/v) para tratar toda la diatomita que se iba a emplear en la parte experimental. Este tratamiento extrajo más aluminio, el cual es el contaminante que se encuentra en mayor porcentaje en la muestra inicial.

La remoción de las impurezas como el aluminio y el hierro presentes en la diatomita ocurre por las interacciones entre los ácidos lixiviantes y los cationes (Fe(II y III) y Al(III)), esto se puede explicar por la clasificación de ácidos y bases blandos y duros propuesta por Pearson en 1963. Esta teoría propone que los ácidos blandos forman enlaces más estables con bases duras y que los ácidos duros forman enlaces más estables con bases blandas.

Analizando los cationes que iban a ser extraídos con el tratamiento ácido se puede decir que el Fe^{3+} es un catión con un radio iónico considerablemente grande (0,64 Å) por lo cual es fácilmente polarizable debido a que su nube electrónica es fácil de distorsionar, por lo que se considera un ion blando. En el caso del Al^{3+} su radio iónico es menor (0,50 Å) que el del catión hierro, basando la dureza de este catión en la relación de su grado de polarizabilidad con su tamaño de radio iónico por lo cual el Al^{3+} es un ión menos blando que el Fe^{3+} . El objetivo de emplear las soluciones lixiviantes era formar sales solubles que pudieran ser eliminadas al filtrar la diatomita luego del tratamiento.

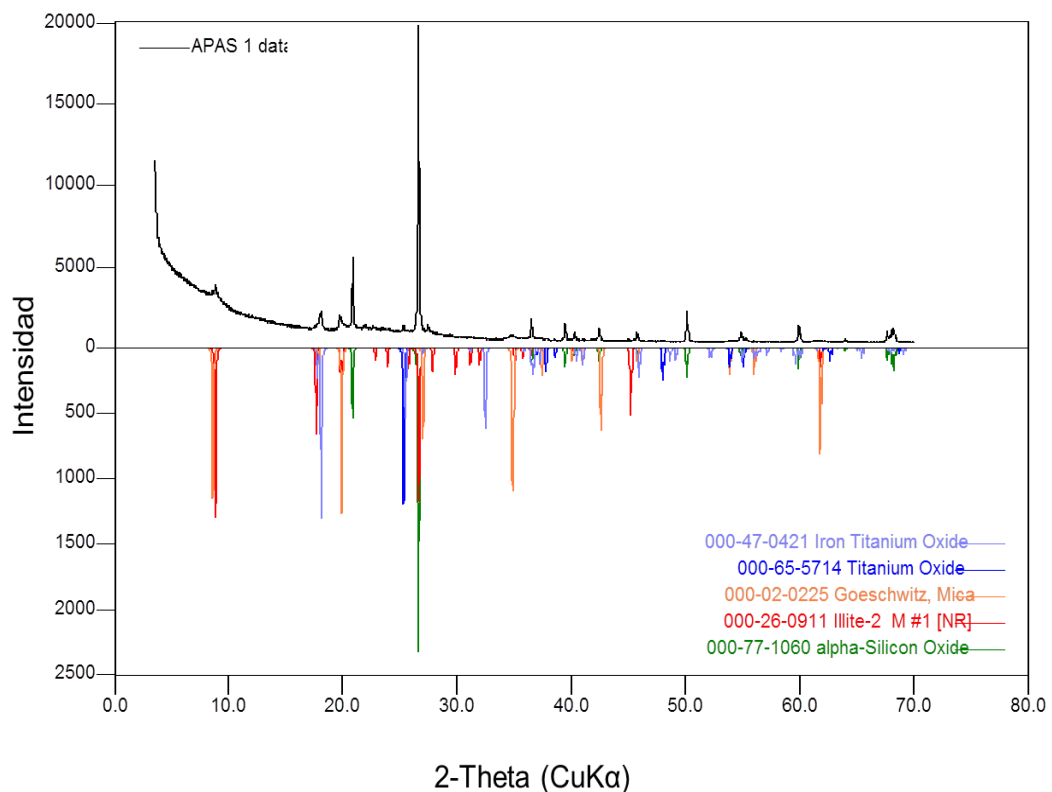
El empleo de la combinación HCl 4% p/v - H_2O_2 2% p/v fue con el objetivo de eliminar los cationes blandos ya que el ión Cl^- con un radio iónico pequeño (1,81 Å) se considera un ión de alta dureza, este efecto se ve respaldado por la influencia del peróxido de hidrógeno como un fuerte reductor, el cual interactúa con el oxígeno de los óxidos metálicos debilitando la estabilidad de los enlaces O-Metal, permitiendo un mejor ataque del ión Cl^- al catión metálico.

El HNO_3 2% p/v aporta el ión NO_3^- con dureza intermedia el cual tiene una carga formal negativa deslocalizada en un sistema resonante entre los tres oxígenos. En el caso del H_2SO_4 2% aporta el ión SO_4^{2-} siendo un ión blando a causa de su gran tamaño, ya que aunque tiene dos cargas deslocalizadas entre los cuatro oxígenos su tamaño es mayor permitiendo movimiento en los enlaces S-O. Un ión blando permite eliminar iones de alta dureza.

Se realizó un análisis de DRX al sólido producto de la digestión seleccionada para el tratamiento de la diatomita como se observa en la **Figura 11**. En el perfil de difracción se observa la disminución de las impurezas, observándose fases como: *Oxido de titanio (TiO_2)* con tarjeta PDF 65-5714, *Oxido de hierro y titanio ($\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$)* con tarjeta PDF 47-0421, *Goeschwitz (Mica) ($\text{K-Mg-Fe-Al Si O}_2 - \text{H}_2\text{O}$)* con tarjeta PDF 02-0225, *Illita -2 M ($(\text{K}, \text{H}_3\text{O}) \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{Al O}_{10} (\text{OH})_2$)* con tarjeta PDF 26-0911 y en mayor proporción *Oxido de silicio (SiO_2)* con tarjeta PDF 77-1060.

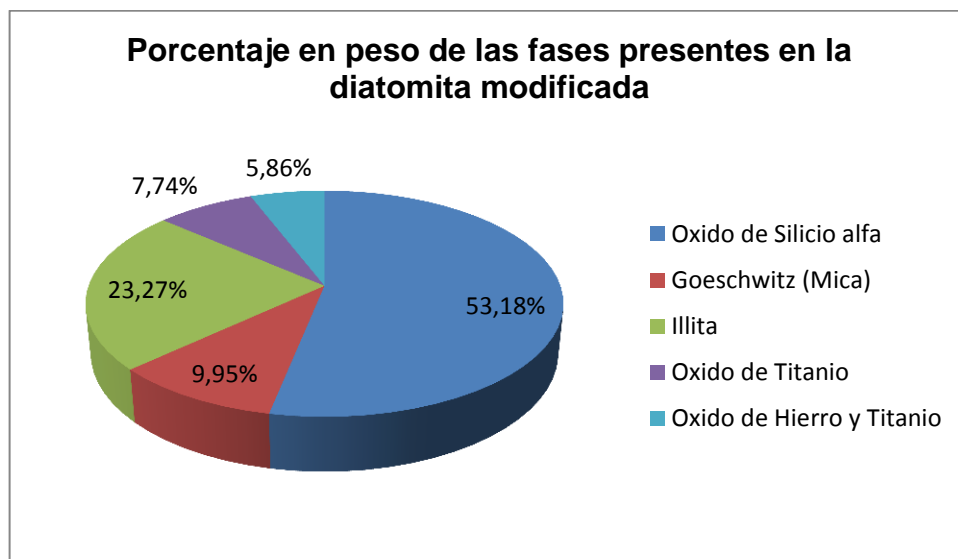
Las dos primeras fases son concordantes con la presencia de titanio y de hierro el cual no se retiró totalmente con las digestiones, las fases de Mica e illita son oxohidróxidos de aluminio y silicio con iones compensadores como Mg, Fe y K las cuales aparecen como transición de la fase Moscovita que se encontraba en el perfil de la diatomita natural, representada por un pico alto entre 8,8 y 12,6° 2theta cuando esta fase corresponde a moscovita el pico está cerca a 8,8° 2theta y está bien definido, cuando la transición ocurre, el pico correspondiente a illita y Mica se ensancha observándose un pico amplio con un corrimiento hacia 12,6° 2theta (Verdel, Niemi, & Van der Plujim, 2011). La fase de cuarzo la cual se observaba anteriormente en el perfil de la diatomita natural como un cuarzo amorfo se ve más cristalino pero aparece como óxido de silicio siendo este el de mayor proporción respecto a las demás fases.

Figura 11 Perfil de DRX de la Diatomita después de la lixiviación



Se realizó un análisis semicuantitativo empleando el software Diffrac.EVA el cual se presenta en la **Figura 12**, para las fases obtenidas en el análisis cualitativo. Se evidencia que el mayor porcentaje lo presenta el *Oxido de silicio* con tarjeta PDF 77-1060n con un porcentaje en peso de 53,18%, seguido por *la Illita* 23,27% con tarjeta PDF 26-0911, *Mica* 9,95% con tarjeta PDF 02-0225, *Oxido de titanio* 7,74% con tarjeta PDF 65-5714 y en menor proporción el *Oxido de hierro y titanio* 5,58% con tarjeta PDF 47-0421.

Figura 12. Porcentaje en peso de las fases presentes en la diatomita modificada.



Gráfica realizada en software Microsoft Office Excel 2010

El análisis por FRX de la diatomita luego de el tratamiento 3 (HCl 4% p/v - H₂O₂ 2% p/v, HNO₃ 2% p/v, H₂SO₄ 2% p/v) se presenta en la **Tabla 9**, evidencia un aumento en el porcentaje de Silicio a 32,78% y una disminución en los otros elementos considerados impurezas como el aluminio el cual disminuyó de 7,31% a 3,46% y el hierro de 3,04% a 1,61% en comparación con la FRX obtenida para la diatomita natural. Este análisis se ve respaldado con el análisis de DRX donde se observan la disminución en las intensidades de las fases diferentes al cuarzo. Elementos como el itrio se alcanza a detectar pero no su concentración es muy baja y no cuantifica (N.C).

Tabla 9. FRX de la diatomita donde se compara el antes y después de la lixiviación

| Elemento | Diatomita Natural | Diatomita Modificada |
|----------|-------------------|----------------------|
| | Concentración | Concentración |
| Si | 27,18% | 32,78% |
| Al | 7,31% | 3,64% |
| Fe | 3,04% | 1,61% |
| K | 1,43% | 1,11% |
| Ti | 0,52% | 0,63% |
| Ca | 0,34% | 0,09% |
| Mg | 0,13% | 0,05% |
| Ba | 0,07% | 0,05% |
| Zr | 0,07% | 0,14% |
| S | 0,04% | 0,09% |
| Sr | 0,03% | 0,01% |
| P | 0,03% | 60 ppm |
| Rb | 0,02% | 0,02% |
| Na | 0,02% | 0,02% |
| Zn | 0,01% | 24 ppm |
| V | 0,01% | N.C |
| Cr | 66 ppm | 90 ppm |
| Nb | 59ppm | 93 ppm |
| Cu | 49 ppm | 37 ppm |
| Mn | 47 ppm | *N.C |
| As | 38 ppm | 26 ppm |
| Ni | 34 ppm | 24 ppm |
| Y | N.C | N.C |

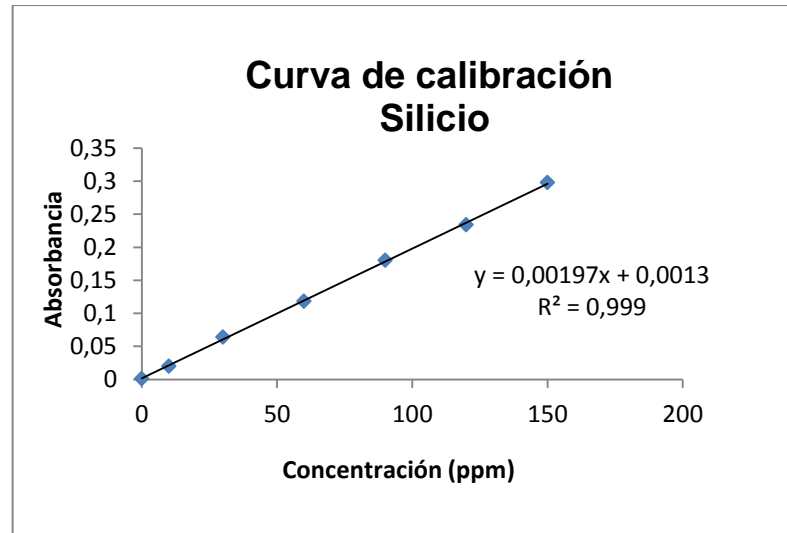
8. Preparación de los precursores

8.1. Silicato de Sodio

La solubilización del silicio como silicato de sodio se llevó a cabo siguiendo la **Reacción 1**, tanto para la diatomita como para las cenizas del tamo de arroz. El silicato obtenido de la diatomita tenía un aspecto viscoso y de color anaranjado con una densidad de 1,28 g/mL mientras que el silicato obtenido de las cenizas del tamo de arroz presentaba un color transparente y su densidad era de 1,29 g/mL. Para cuantificar la concentración de silicio en las soluciones se empleó Absorción

Atómica, la curva de calibración para silicio se observa en la **Figura 13**. La concentración para la solución de silicato a partir de la diatomita modificada fue de 24017,60ppm y la concentración de la solución de silicato a partir del tamo fue de 51577,68ppm.

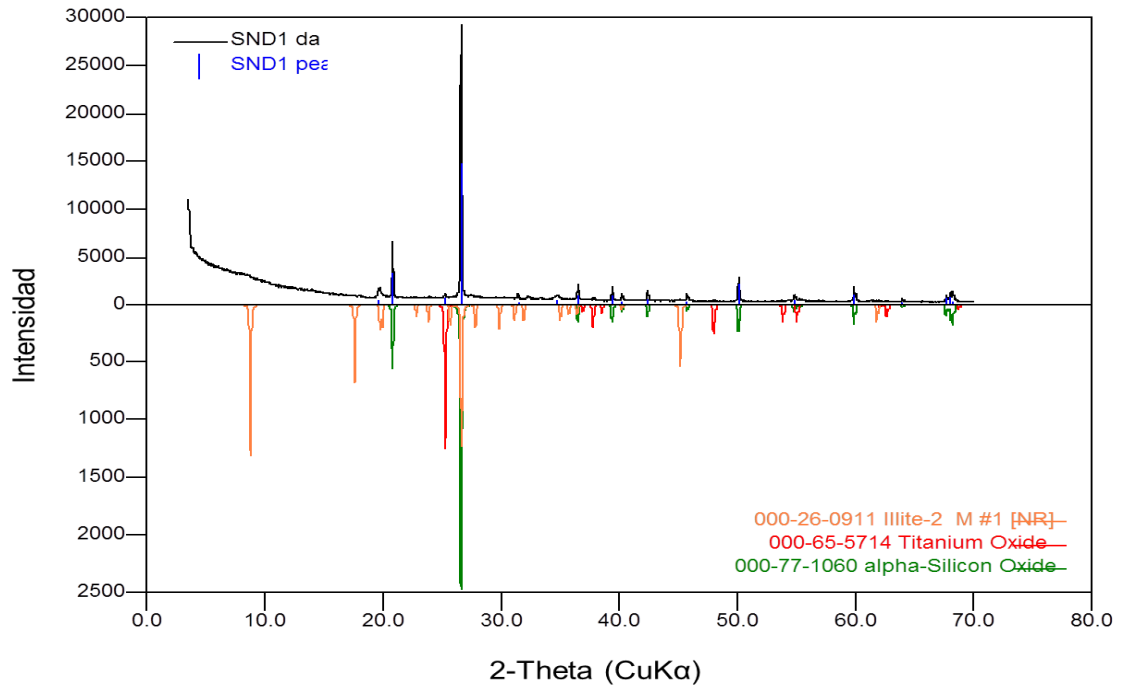
Figura 13. Curva de calibración cuantificación de Silicio.



Gráfica realizada en software Microsoft Office Excel 2010

El sólido de la diatomita modificada luego de la extracción con NaOH se secó a 90°C y caracterizó por DRX **Figura 14**, donde se observó la permanencia de fases como *Illita* -2 M ((K, H₃O) Al₂ Si₃ Al O₁₀ (OH)₂) con tarjeta PDF 26-0911, *Oxido de titanio* (TiO₂) con tarjeta PDF 65-5714 y en mayor proporción nuevamente, *Oxido de silicio* (SiO₂) con tarjeta PDF 77-1060.

Figura 14. Perfil de DRX de la diatomita modificada después de la extracción del silicato de sodio.



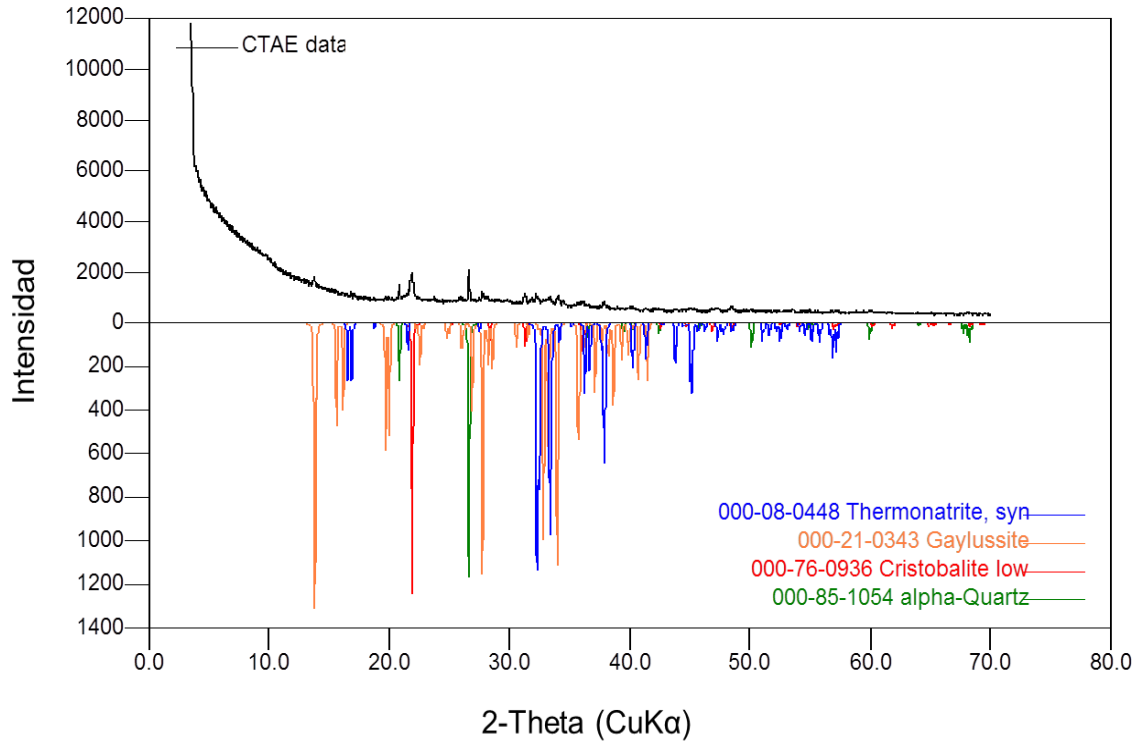
Las fases observadas corroboran la información obtenida por FRX (**Tabla 10**), demuestran la presencia de iones como potasio, aluminio, silicio, titanio entre otros, siendo el silicio el que se encuentra en mayor proporción con un porcentaje de 9,68% demostrándose que la diatomita modificada una vez sometida al proceso de solubilización del SiO_2 con NaOH 3M disminuye la concentración del silicio de 32,78% a 9,68%, lo cual, representa un porcentaje de solubilización del 70,47%, evidenciando así el alto rendimiento del proceso de extracción.

Tabla 10. FRX de la diatomita modificada después de la extracción del silicato de sodio

| Elemento | Concentración |
|----------|---------------|
| Si | 9,68% |
| Na | 4,82% |
| Al | 3,89% |
| Fe | 2,82% |
| K | 1,39% |
| Ti | 0,93% |
| Ca | 0,12% |
| Ba | 0,08% |
| Mg | 0,07% |
| Zr | 0,06% |
| Cl | 0,03% |
| Rb | 0,02% |
| S | 0,01% |
| Sr | 0,01% |
| Cr | 0,01% |
| Nb | 79 ppm |
| Cu | 74 ppm |
| Zn | 71 ppm |

Para el sólido residual de las cenizas de tamo luego de la extracción se realizó lo mismo que para la diatomita, se secó a 90°C y caracterizó por DRX. El perfil de DRX obtenido para éste sólido se encuentra en la **Figura 15** donde se observan las siguientes fases: *Termonatrita, syn* ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$) con tarjeta PDF 080-448, *Gaylussita* ($Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$) con tarjeta PDF 21-0343, *Cristobalita* (SiO_2) con tarjeta PDF 76-0936 y *Cuarzo Alfa* (SiO_2) con tarjeta PDF 85-1054.

Figura 15. Perfil de DRX de las cenizas tamo de arroz después de la extracción del silicato de sodio



La fase *Termonatrita* corresponde a carbonato de sodio, la cual se asume se forma luego del tratamiento con NaOH 3M al hacer contacto con el ambiente absorbe $\text{CO}_{2(g)}$, fijándolo en el sólido y causando la formación de esta fase, lo mismo ocurre con la fase Gaylussita correspondiente a un carbonato de sodio y calcio, la cual se soporta en la presencia de calcio en las cenizas del tamo luego de la extracción, esto puede observarse en la **Tabla 11** donde se presenta el análisis de FRX. Las fases de cuarzo alfa y cristobalita son polimorfismos de la sílice, diferenciándose estas dos por el sistema en el que cristalizan, hexagonal para el cuarzo alfa y cubico para la cristobalita.

Tabla 11. FRX de las cenizas del tamo de arroz después de la extracción del silicato de sodio

| Elementos | Concentración |
|-----------|---------------|
| Si | 8,49% |
| Na | 4,75% |
| Ca | 3,57% |
| Mn | 1,36% |
| Mg | 0,92% |
| K | 0,70% |
| Fe | 0,65% |
| P | 0,57% |
| Zn | 0,13% |
| Al | 0,12% |
| Ba | 0,11% |
| Cl | 0,07% |
| Sr | 0,05% |
| Cu | 0,04% |
| S | 0,04% |
| Ti | 0,03% |
| Pb | 0,03% |
| Ni | 99 ppm |
| Rb | 67 ppm |
| F | N.C |
| Cr | N.C |
| Co | N.C |

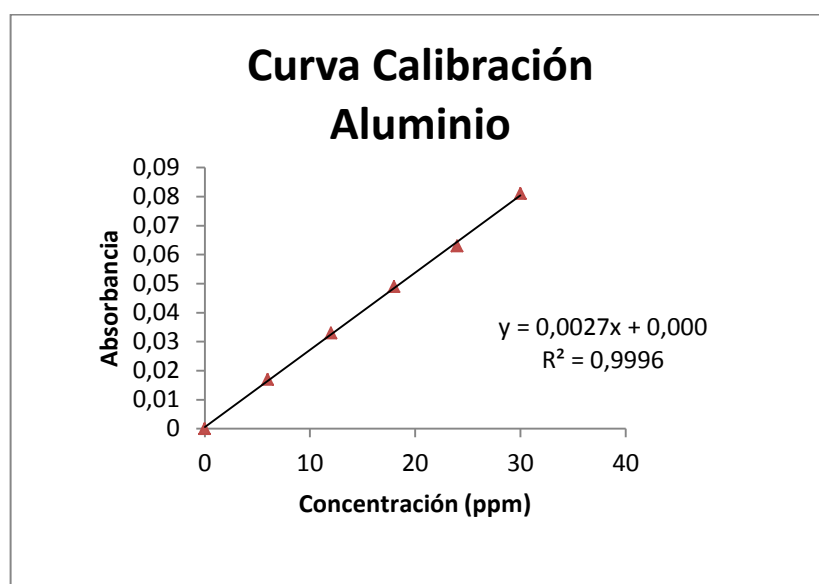
El análisis por FRX de las cenizas del tamo luego de la extracción nos muestra la composición elemental de cada uno de los componentes presentes en la muestra. Se evidencia que el elemento en mayor proporción al igual que en el análisis de FRX del tamo calcinado sigue siendo el silicio con un 8,49 %, esta vez seguido por el sodio con 4,75%, el calcio con 3,57% y el Manganeseo con 1,36 %. Elementos como el Magnesio, Potasio, Hierro, Fosforo entre otros se encuentran con porcentajes menores al 1%, demostrándose que las cenizas de tamo de arroz una vez sometida al proceso de solubilización del SiO_2 con NaOH 3M disminuye la concentración del silicio de 34,35% a 8,69%, lo cual, representa un porcentaje de solubilización del 75,28%, evidenciando así el alto rendimiento del proceso de extracción del silicio en las cenizas de tamo de arroz, resultado que es mayor que para la diatomita modificada (70,47%).

8.2. Solubilización del aluminio

Se hicieron reaccionar las anillas con NaOH 3M siguiendo la reacción 2, obteniendo una solución de aluminio en medio acuoso.

Se cuantificó la concentración de aluminio en la solución obtenida después de la reacción, empleando absorción atómica para aluminio, se realizó una curva de calibración la cual se observa en la **Figura 16**, con la cual se obtuvo una concentración de aluminio de 58103,75 ppm.

Figura 16. Cuantificación de Aluminio después de la solubilización de las anillas de latas de bebidas



Gráfica realizada en software Microsoft Office Excel 2010

El producto sólido resultante de la reacción, se secó a 90°C se molturó y analizó por FRX, los resultados se comparan con los obtenidos para las anillas de aluminio metálicas y las anillas calcinadas los cuales se muestran en la **Tabla 12**.

Tabla 12. Comparación FRX de las anillas de aluminio sin calcinar, calcinadas y luego de la extracción

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

Se observa que el porcentaje de aluminio disminuye de 64,97% a 9,03% en el sólido, demostrando un rendimiento de la solubilización del aluminio con NaOH 3M del 86,10%, la cual, demuestra un alto rendimiento en la extracción del aluminio.

9. Síntesis y caracterización de la zeolita tipo Faujasita NaX

9.1. Síntesis de la zeolita tipo Faujasita NaX empleando el silicato de sodio extraído de las cenizas del tamo de arroz.

La síntesis se realizó mezclando los precursores previamente preparados y cuantificados, a partir de las cenizas del tamo de arroz y las anillas de aluminio.

Para su adición se mantuvo constante el volumen de solución de aluminio variando el volumen de silicato de sodio a medida que variaba la relación Si/Al.

Muestra de cálculo para la relación 0,6:

$$10 \text{ ml Sln Al} \times \frac{1 \text{ L sln}}{1000 \text{ ml sln}} \times \frac{58103,75 \text{ mg Al}}{\text{L sln}} = 581,03 \text{ mg de Al}$$

$$0,58103 \text{ g Al} * \frac{1 \text{ mol Al}}{26,983 \text{ g Al}} * \frac{0,6 \text{ mol Si}}{1 \text{ mol Al}} = 0,01292 \text{ mol de Si}$$

$$0,01292 \text{ mol Si} \times \frac{28,086 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1000 \text{ mg Al}}{1 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ mL Sln Si}}{51577,68 \text{ mg Si}} = 7,035 \text{ mL sln Si}$$

9.1.1. Estudio de la relación Si/Al

Se realizó una variación en las relaciones de silicio y aluminio en el crudo de reacción buscando aquella relación que arrojara una zeolita tipo Faujasita NaX (FAU NaX) con relación Si/Al de 1,2. La síntesis arrojó trece sólidos denominados T1, T2, T3, T4, T5, T6, T7, T8, T9, T10, T11, T12 y T13; los resultados obtenidos luego de realizar el análisis de los perfiles de difracción se muestran en la **Tabla 13**, donde se observan las formulas de las fases presentes en cada sólido y el nombre de la zeolita que representa cada fase.

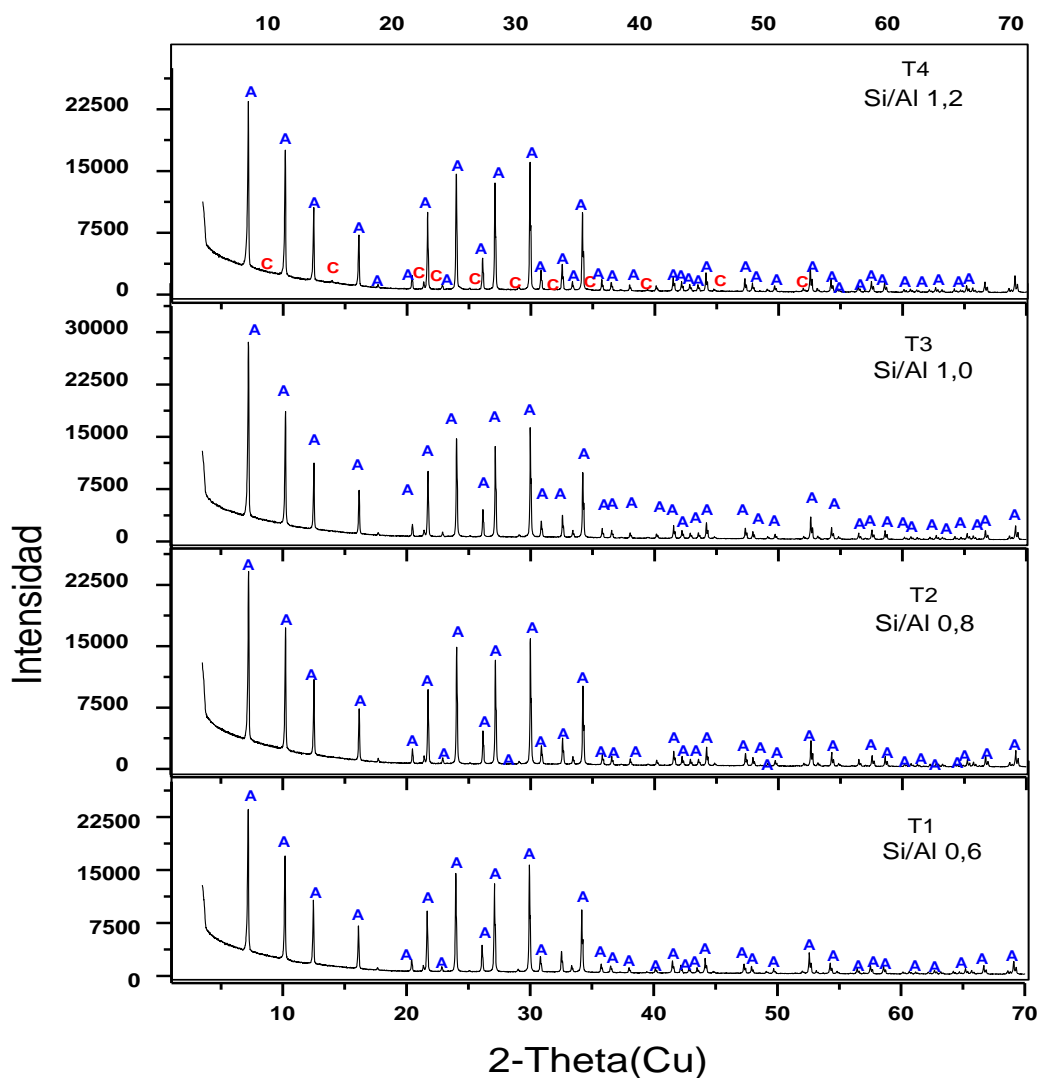
Tabla 13 .Fases encontradas en el estudio de la relación Si/Al

| Nombre de la muestra | Relación Si/Al | Fases | PDF | Zeolita |
|----------------------|----------------|---|---------|-------------------------------------|
| T1 | 0,6 | $\text{Na}_{96} \text{Al}_{96} \text{Si}_{96} \text{O}_{384} \cdot 2_{16} \text{H}_2 \text{O}$ | 39-222 | LTA |
| T2 | 0,8 | $\text{Na}_{12} (\text{AlSiO}_4)_{12}$ | 71-0370 | LTA |
| | | $\text{Na}_{12} \text{Al}_{12} \text{Si}_{12} \text{O}_{48} (\text{H}_2 \text{O})_{27}$ | 73-2340 | LTA |
| T3 | 1,0 | NaAlSiO_4 | 71-0784 | LTA |
| | | $\text{Na}_{12} \text{Al}_{12} \text{Si}_{12} \text{O}_{48} (\text{H}_2 \text{O})_{27}$ | 73-2340 | LTA |
| T4 | 1,2 | $\text{Na}_{12} \text{Al}_{12} \text{Si}_{12} \text{O}_{48} (\text{H}_2 \text{O})_{27}$ | 73-2340 | LTA |
| | | $\text{NaAlSiO}_4 \cdot x \text{H}_2 \text{O}$ | 44-0248 | Chabazita |
| T5 | 1,4 | $\text{Na}_{12} \text{Al}_{12} \text{Si}_{12} \text{O}_{48} (\text{H}_2 \text{O})_{27}$ | 73-2340 | LTA |
| | | $\text{NaAlSiO}_4 \cdot x \text{H}_2 \text{O}$ | 44-0248 | Chabazita |
| T6 | 1,6 | $\text{Na}_{92.70} (\text{Si}_{96.96} \text{Al}_{95.04} \text{O}_{384}) (\text{H}_2 \text{O})_{6.95}$ | 89-5421 | LTA |
| | | $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2.5} \text{O}_9 \cdot 6.2 \text{H}_2 \text{O}$ | 38-0237 | FAU-NaX |
| | | $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{1.85} \text{O}_{7.7} \cdot 5.1 \text{H}_2 \text{O}$ | 38-0241 | LTA |
| | | $\text{NaAlSiO}_4 \cdot x \text{H}_2 \text{O}$ | 44-0248 | Chabazita |
| T7 | 1,8 | $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2.5} \text{O}_9 \cdot 6.2 \text{H}_2 \text{O}$ | 38-0237 | FAU-NaX |
| | | $\text{Na}_{12} \text{Al}_{12} \text{Si}_{12} \text{O}_{48}$ | 71-1557 | LTA |
| | | $\text{Na}_{92.71} (\text{Si}_{96.96} \text{Al}_{95.04} \text{O}_{384}) (\text{H}_2 \text{O})_{254.64}$ | 89-5423 | LTA |
| T8 | 2,0 | $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2.5} \text{O}_9 \cdot 6.2 \text{H}_2 \text{O}$ | 38-0237 | FAU-NaX |
| | | $\text{Na}_{96} \text{Al}_{96} \text{Si}_{96} \text{O}_{384}$ | 39-0223 | LTA |
| | | $\text{Na}_{4.43} \text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24} (\text{H}_2 \text{O})_{8.882}$ | 72-2421 | LTA |
| T9 | 2,2 | $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2.5} \text{O}_9 \cdot 6.2 \text{H}_2 \text{O}$ | 38-0237 | FAU-NaX |
| | | $\text{Na}_{96} \text{Al}_{96} \text{Si}_{96} \text{O}_{384}$ | 39-0223 | LTA |
| | | $\text{Al}_2 \text{Si}_{2.5} \text{O}_9 \cdot 6.2 \text{Na}_{4.43} \text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24} (\text{H}_2 \text{O})_{8.882}$ | 72-2421 | LTA |
| T10 | 2,4 | $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2.5} \text{O}_9 \cdot 6.2 \text{H}_2 \text{O}$ | 38-0237 | FAU-NaX |
| T11 | 2,6 | $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2.5} \text{O}_9 \cdot 6.2 \text{H}_2 \text{O}$ | 38-0237 | FAU-NaX |
| | | $\text{Na}_{2.06} \text{Al}_2 \text{Si}_{3.8} \text{O}_{11.63} \cdot 8 \text{H}_2 \text{O}$ | 76-0504 | Oxohidroxi-do de silicio y aluminio |
| T12 | 2,8 | $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2.5} \text{O}_9 \cdot 6.2 \text{H}_2 \text{O}$ | 38-0237 | FAU-NaX |

| | | | | |
|-----|-----|---|---------|---|
| T13 | 3,0 | $(\text{Na}_{1,2}\text{O}) (\text{Al}_2\text{O}_3) (\text{Si O}_2)_{2,8}\text{H}_8$ | 76-0504 | Oxohidro- -ido de silicio y aluminio |
| | | $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2,5} \text{O}_9 \cdot 6,2 \text{H}_2 \text{O}$ | 38-0237 | FAU-NaX |
| | | $\text{Na}_{2,06} \text{Al}_2 \text{Si}_{3,8} \text{O}_{11,63} \cdot 8 \text{H}_2 \text{O}$ | 38-0240 | FAU-NaY |

Tras realizar el análisis de los perfiles obtenidos por DRX se obtienen trece análisis cualitativos en donde se observa la transición de fases a medida que aumenta la relación Si/Al. En la **Figura 17** se observan los perfiles de los productos sintetizados desde el T1 al T4 (Si/Al de 0,6 a 1,2 en el crudo de reacción), donde se observan fases correspondientes a zeolitas tipo LTA con diferentes grados de hidratación y la aparición de una fase correspondiente a una zeolita tipo chabazita con una estructura más abierta a medida que desaparece una fase de zeolita tipo LTA, esto ocurre en el sólido de mayor relación Si/Al de esta figura de comparación.

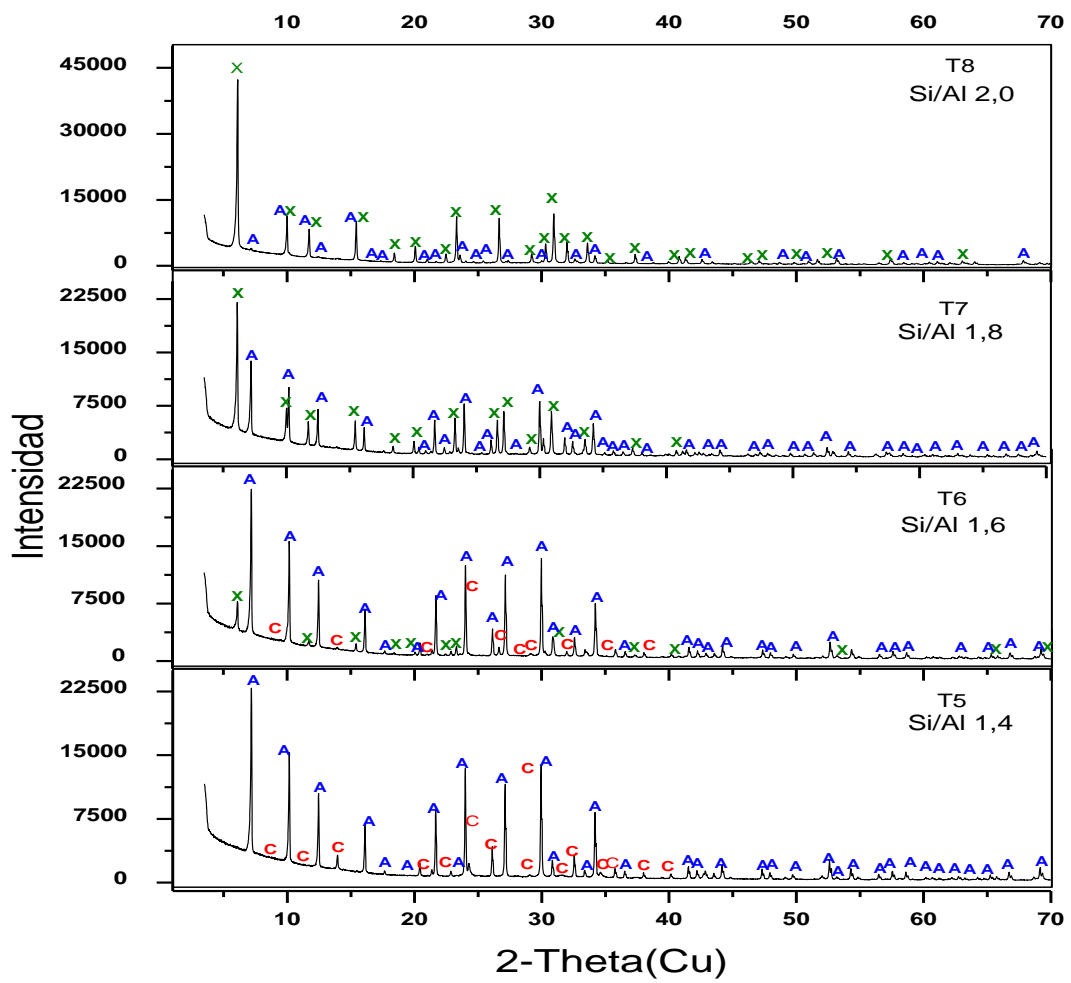
Figura 17 . Perfiles de difracción de la variación Si/Al de la muestra T1 a T4. Donde **A** representa fases de zeolitas LTA y **C** representa fase de zeolita tipo chabazita.



En la **Figura 18** se representan los perfiles correspondientes a los sólidos del T5 al T8 (Si/Al de 1,4 a 2,0 en el crudo de reacción), donde se observa la permanencia de fases correspondientes a zeolita LTA y zeolita chabazita. A medida que la relación Si/Al aumentaba fueron apareciendo nuevas fases de

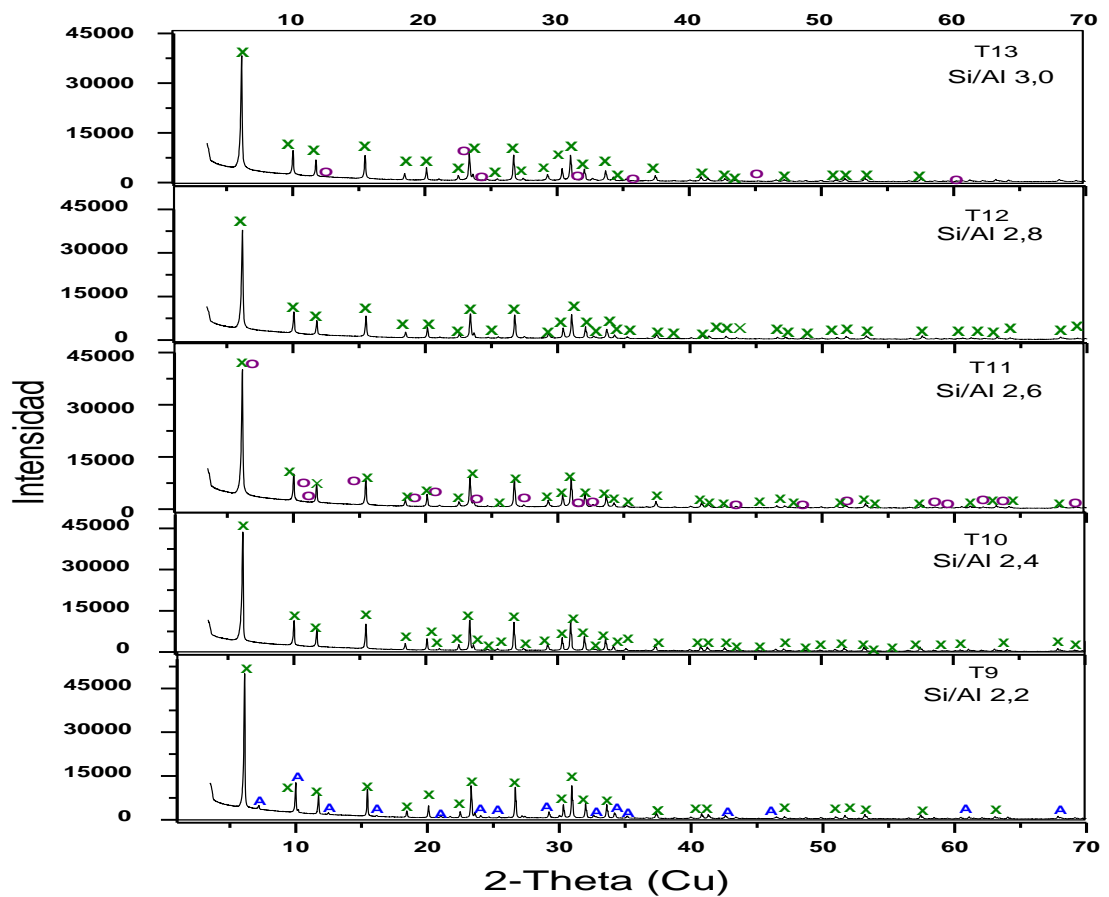
zeolita LTA con diferentes grados de hidratación, observándose una nueva fase de Faujasita NaX, la cual permaneció tras la variación de la relación Si/Al causando la desaparición de la fase correspondiente a la chabazita. Esto da pie a pensar que las fases nuevas que van apareciendo son de estructura más abiertas a medida que la relación Si/Al aumenta.

Figura 18. Perfiles de difracción con variación en la relación Si/Al de la muestra T5 a T8. Donde **X** representa Faujasita NaX, **A** representa fases de zeolita LTA y **C** representa zeolitas tipo Chabazita.



En la **Figura 19** se comparan los últimos 5 perfiles correspondientes a las muestras desde T9 hasta T13 (Si/Al de 2,2 a 3,0 en el crudo de reacción), en donde se evidencia claramente la transición de fases cristalinas de zeolitas LTA a una fase de zeolita tipo Faujasita NaX. Esta fase se obtiene pura en la síntesis realizada con relación Si/Al de 2,4 en el crudo de reacción, correspondiendo a la zeolita Faujasita NaX con formula $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9 \cdot 6,2\text{H}_2\text{O}$ con tarjeta PDF 38-0237 de relación Si/Al 1,25 en el sólido.

Figura 19. Perfiles de difracción con variación en la relación Si/Al de la muestra T9 a T13. Donde **X** representa Faujasita NaX, **A** representa fases de zeolita LTA y **O** representa una fase correspondiente a un Oxohidrido de silicio y aluminio



La transición completa de fases tipo LTA con diferentes grados de hidratación a Faujasita NaX es atribuida a una nueva nucleación en pequeñas zonas separadas en el interior de la antigua fase, esto da lugar a amontonamientos conocidos como clusters, de los cuales algunos crecen y aumentan su volumen alcanzando su tamaño crítico, mientras la disolución permanezca sobresaturada formando cristales visibles, a la vez que otros se desmoronan (Grases, Costa, & Söhnel, 2000).

En la relación Si/Al 2,4 se evidencia que la sobresaturación está llegando a un punto máximo para la fase de zeolita Faujasita NaX, lo cual hace que al aumentar la saturación se empiece a evidenciar una nueva fase. La aparición y desaparición de la nueva fase correspondiente a $(\text{Na}_{1.2}\text{O}) (\text{Al}_2\text{O}_3) (\text{SiO}_2)_{2.8}\text{H}_{.8}$ con tarjeta PDF 76-0504, puede atribuirse a una nucleación incompleta en la cual las fases nuevas son más pequeñas e inestables por lo que tienden a desmoronarse. Se puede concluir que la sobresaturación da pie a la aparición de nuevas fases en donde hay un punto en el cual se llega a un nivel de sobresaturación para una fase específica en el cual se obtiene una zeolita pura. En la **Figura 20** se muestran las estructuras de la zeolita LTA, Chabazita y Faujasita, en donde se observa el cambio de la estructura a medida que la transición de fases ocurre.

Figura 20. Transición de fases de zeolita LTA a Chabazita y Faujasita



Fuente (Baerlocher, Meier, & Olson, 2013), modificada por el autor.

Del estudio de la relación Si/Al en el crudo de reacción de 0,6 a 3,0 empleando el silicato derivado de las cenizas de tamo de arroz y el aluminio solubilizado de las anillas, se puede afirmar que la zeolita Faujasita NaX, se obtiene como única fase cuando la relación Si/Al en el crudo de reacción es de 2,4, aplicando una maduración de 24h a temperatura ambiente 16h de envejecimiento a 90°C sin agitación a presión autógena.

9.1.2. Estudio del tiempo de envejecimiento.

Esperando obtener una zeolita tipo Faujasita NaX con un alto grado de cristalinidad y una única fase, se decidió sintetizar ésta, manteniendo la relación Si/Al de 2,4 en el crudo de reacción donde se obtiene una fase única correspondiente a una Faujasita NaX, (relación Si/Al 1,25). Se realizó una variación en los tiempos de envejecimiento de 0, 4, 8, 16 y 24h donde los sólidos se denominaron TE1, TE2, TE3, TE4 y TE5 respectivamente, buscando las condiciones óptimas de envejecimiento para obtener la mejor zeolita. La **Figura 21** muestra la secuencia de los perfiles obtenidos de los productos de síntesis, en los cuales se evidencian tres fases, las cuales se muestran en la **Tabla 14**.

Figura 21. Comparación de los perfiles de DRX con variación en los tiempos de envejecimiento donde **X** es la fase Faujasita NaX, **N** Faujasita sódica y **A** zeolita LTA.

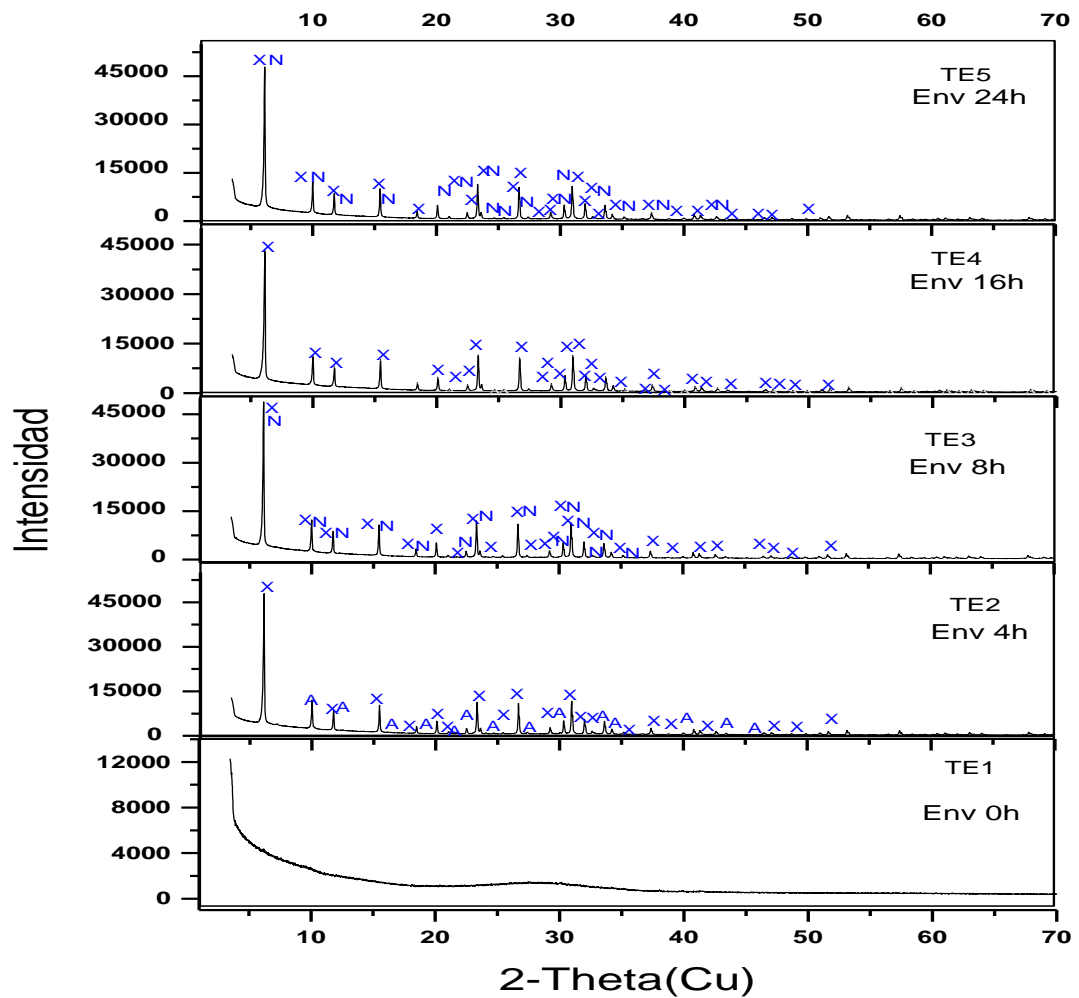


Tabla 14. Codificación de las fases encontradas en los perfiles de DRX de las zeolitas con diferentes tiempos de envejecimientos.

| | Fase | PDF | Zeolita |
|----------|--|---------|------------------|
| A | $\text{Na}_{96} \text{Al}_{96} \text{Si}_{96} \text{O}_{384}$ | 39-0223 | LTA |
| N | $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{3.3} \text{O}_{10.6} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ | 12-0228 | Faujasita Sódica |
| X | $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2.5} \text{O}_9 \cdot 6.2 \text{H}_2\text{O}$ | 38-0237 | FAU-NaX |

Los resultados evidencian la presencia de la fase correspondiente a Faujasita NaX con relación Si/Al 1,25 representada con la letra X, en cada uno de los diferentes tiempos de envejecimiento, exceptuando 0h de envejecimiento en donde el cristalito no ha alcanzado el tamaño suficiente para detectarse por DRX y se encuentra como material amorfo.

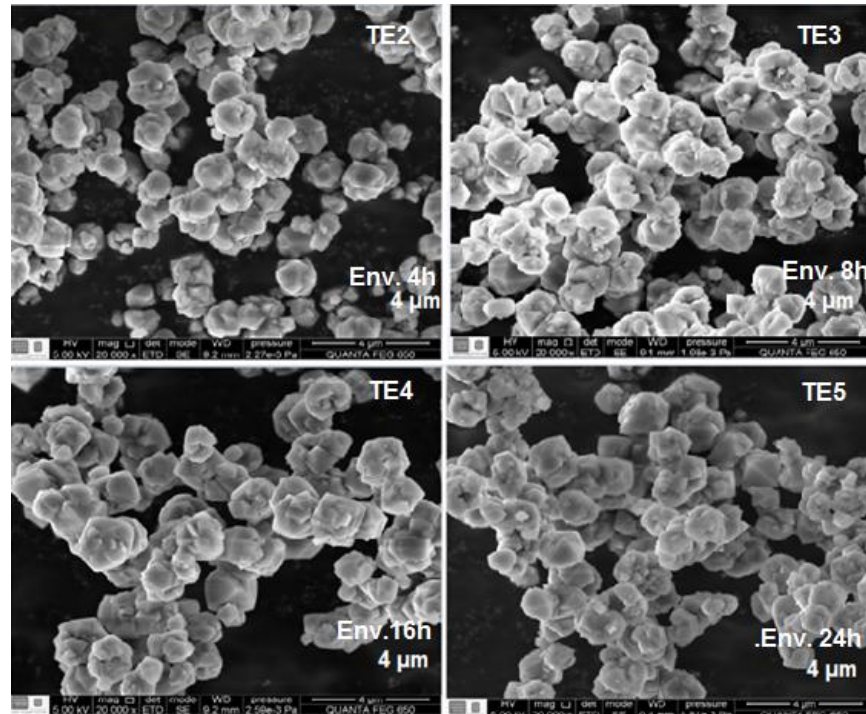
A medida que se aumentó el tiempo de envejecimiento, ocurre una transición de fase donde a 4h se observa la fase de Faujasita NaX representada por la letra X y una fase correspondiente a una zeolita LTA representada por la letra A, a medida que el tiempo aumentó la fase de LTA desapareció obteniéndose dos zeolitas Faujasita con relación 1,25 y 1,65. Esta transición de fase siguió ocurriendo hasta 16h en donde se obtiene una fase pura de Faujasita NaX con relación 1,25, siendo en este tiempo de envejecimiento el único donde se obtiene una sola fase, ya que a 24h vuelven a encontrarse las dos fases de zeolita que estaban a 8h de envejecimiento.

De lo anterior se puede evidenciar que para la síntesis de la zeolita Faujasita NaX a partir de una solución de silicato de sodio de 51577,68ppm derivado de tamo de arroz y aluminio a 58103,75ppm solubilizado de material post-consumo, se requiere una saturación en la relación de Si/Al en el crudo de reacción de 2,4, una maduración de 24 horas y un envejecimiento a 90°C bajo presión autógena de 16h. Lo anterior muestra la complejidad asociada a la síntesis de zeolitas, la cual se encuentra influenciada por la concentración de los precursores, la saturación en el crudo de reacción, las condiciones de maduración, envejecimiento y las relaciones de Si/Al, Al/Na y Si/Na (Patrikeev, y otros, 2007)

9.1.2.1. SEM

Se muestra en la **Figura 22** la micrografía de barrido (SEM) de la serie de zeolitas a diferentes tiempos de envejecimientos donde se observa el aumento del tamaño de los cristales a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento.

Figura 22. Microscopía electrónica de barrido de la serie a partir de las cenizas del tamo a diferentes tiempos de envejecimiento



Todas las micrografías fueron tomadas a un tamaño de $4\mu\text{m}$, por lo que es posible comparar estas imágenes. En la imagen correspondiente a TE2 (4h de envejecimiento) se observan menos aglomeraciones y cristales de menor tamaño que en la imagen de TE3 (8h de envejecimiento) donde se observa el aumento de la cantidad de cristales y de su tamaño. En la imagen de TE4 (16h de envejecimiento) los cristales son más grandes y no se observan tantos cristales pequeños adheridos al cristal principal, lo cual confirmaría la presencia de una única fase de Faujasita NaX de relación 1,25. En la figura de TE5 (24h de envejecimiento) se observa un aumento en la cantidad de cristales pero se evidencia la presencia de cristales de menor tamaño atribuidos a la fase de zeolita Faujasita sódica con relación Si/Al 1,65.

9.1.2.2. FRX

Las muestras resultado de la síntesis con variación en el tiempo de envejecimiento denominadas TE1, TE3, TE4 y TE5 se analizaron por FRX. Los resultados se muestran en la **Tabla 15** en donde también se encuentra la relación Si/Al calculada a partir de los porcentajes de Si y Al, proporcionando información sobre la relación Si/Al exacta en los sólidos producto de la síntesis. Es posible asociar los valores de la relación Si/Al obtenidos por FRX, con la cantidad de fases obtenidas en las zeolitas sintetizadas; sustentando esto con la información adquirida por los análisis de DRX, en donde a mayor número de fases mayor es la relación Si/Al, como ocurre con la zeolita TE3 y TE5 que presentan dos fases de zeolitas.

Para calcular la relación Si/Al es necesario calcular las moles de silicio y aluminio a partir de la concentración obtenida por el análisis de FRX, tomando como base 1g de muestra, realizando el cálculo que se indica a continuación:

Muestra del cálculo de la relación Si/Al del sólido TE1:

$$1g \text{ Muestra} \times \left(\frac{14,41g}{100g \text{ Muestra}} \right) \times \left(\frac{1mol \text{ Si}}{28,08g} \right) = 5,1317 \times 10^{-3} mol \text{ Si}$$

$$1g \text{ Muestra} \times \left(\frac{8,89g}{100g \text{ Muestra}} \right) \times \left(\frac{1mol \text{ Al}}{26,98g} \right) = 3,3828 \times 10^{-3} mol \text{ Al}$$

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{5,1317 \times 10^{-3} mol \text{ Si}}{3,3828 \times 10^{-3} mol \text{ Al}} = \mathbf{1,517}$$

Tabla 15. Fluorescencia de rayos X de la serie de envejecimiento a 0, 8, 16 y 24h.

| Elementos | TE1 | TE3 | TE4 | TE5 |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Si | 14,44% | 11,03% | 17,28% | 11,66% |
| Al | 8,89% | 7,64% | 13,26% | 8,19% |
| Na | 5,88% | 3,97% | 11,61% | 4,41% |
| K | 0,72% | 0,54% | 0,58% | 0,59% |
| Pb | 0,02% | - | - | - |
| Zn | 0,01% | 70 ppm | N.C | 83 ppm |
| Rb | 78 ppm | 81 ppm | - | 86 ppm |
| Fe | 73 ppm | 0,01% | 0,01% | 91 ppm |
| Ca | 72 ppm | 0,02% | N.C | 0,02% |
| P | 49 ppm | N.C | - | - |
| Cu | 34 ppm | 37 ppm | N.C | 43 ppm |
| Mn | 30 ppm | - | - | - |
| S | 30 ppm | - | - | N-C |
| Ni | N.C | 37 ppm | N.C | 33 ppm |
| Si/Al | 1,52 | 1,38 | 1,25 | 1,37 |

El análisis de FRX indica la relación exacta de Si/Al en el sólido, mostrando relaciones de 1,52 para el sólido TE1 (0h de envejecimiento), 1,38 para el sólido TE3 (8h de envejecimiento), 1,25 para el sólido TE4 (16h de envejecimiento) y 1,37 para el sólido TE5. Se evidencia que la relación 1,25 es la misma que la que se obtiene para la única fase que se identifica por DRX para este sólido, corroborando que la relación Si/Al en éste sólido es de 1,25.

9.1.2.3. RMN

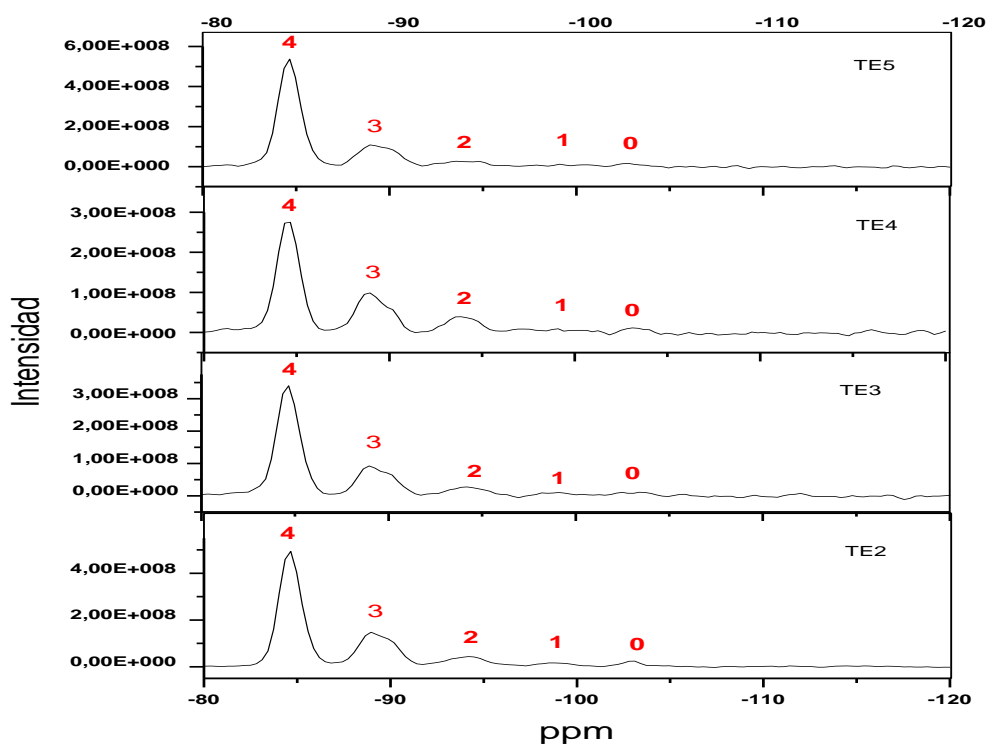
9.1.2.3.1. Análisis de RMN para ²⁹Si

El análisis por RMN de ²⁹Si empleado para identificar los cambios en la conectividad de los átomos de Silicio y Aluminio en el sólido producto de la síntesis de la zeolita.

El contenido de aluminio en las zeolitas puede ser determinado por ²⁹Si, en donde la intensidad de las resonancias puede usarse para cuantificar la concentración de cada ambiente y luego determinarse la cantidad sustituida en la estructura y la relación Si/Al (Klinowski, Ramdas, & Thomas, 1982).

Los espectros obtenidos por RMN de ^{29}Si , para la serie a partir de las cenizas del tamo de arroz, correspondientes a zeolitas tipo Faujasita NaX, se observa en la **Figura 23**. Consiste en 5 líneas en donde las intensidades reflejan la distribución del silicio entre los sitios, teniendo entre 0-4 aluminios coordinados. La distribución de los silicios provee evidencia sobre el grado de ordenamiento en la red de la Faujasita. El silicio y el aluminio se ordena en acuerdo a la regla de Lowenstein, la cual requiere la alternación en el límite de Si/Al de 1 excluyendo los enlaces Al-O-Al (Melchior, Vaughan, & Jacobson, 1982).

Figura 23. Comparación de RMN de ^{29}Si para la serie de cenizas de tamo de arroz con tiempo de envejecimiento



Los desplazamientos químicos para ^{29}Si , son registrados en la literatura en el rango de -80 a -110ppm, los obtenidos por el análisis de las muestras a estudiar estuvieron en un rango de -84,51 a -103,22ppm los cuales se muestran en la **Tabla 16**, relacionando cada desplazamiento químico con el número de aluminios,

que rodean cada átomo de silicio $\text{Si}(\text{OAl})_4$, $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$, $\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2$, $\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$ Y $\text{Si}(\text{OSi})_4$. La intensidad de estos picos observados en la **Figura 23**, puede relacionarse directamente, con la concentración de aluminios enlazados al silicio, lo que quiere decir que la mayor cantidad de aluminios presentes en el sólido están coordinados tetraédricamente con el silicio Si (4Al), seguido de silicios con tres átomos de aluminio vecinos Si (3Al) y en menor proporción Si(2Al), Si(Al) y Si. Se utilizó la siguiente fórmula para calcular la relación Si/Al con la información obtenida por el análisis de RMN de ^{29}Si .

$$\left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}}\right)_{\text{RMN}} = \frac{I_4 + I_3 + I_2 + I_1 + I_0}{I_4 + 0,75I_3 + 0,5I_2 + 0,25I_1}$$

Donde I_n es el área del pico correspondiente de RMN para la unidad de construcción Si ($_n\text{Al}$).

Tabla 16. Desplazamientos químicos para la serie de cenizas de tamo de arroz con tiempo de envejecimiento.

| Muestra | Si/Al | Número de Aluminios vecinos | | | | |
|---------|-------|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|------------|
| | | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| TE2 | 1,22 | -84,57ppm | -88,92ppm | -94,13ppm | -99,16ppm | -102,96ppm |
| TE3 | 1,17 | -84,58ppm | -88,92ppm | -94,06ppm | -98,99ppm | -102,54ppm |
| TE4 | 1,21 | -84,51ppm | -88,84ppm | -93,93ppm | -98,98ppm | -103,22ppm |
| TE5 | 1,15 | -84,59ppm | -89,02ppm | -93,48ppm | -99,15ppm | -102,75ppm |

Las relaciones Si/Al calculadas para los sólidos TE2, TE3, TE4 y TE5 por RMN ^{29}Si se comparan con las relaciones calculadas a partir de la FRX, las cuales se presentan en la **Tabla 15**. Se ve una gran diferencia entre las relaciones Si/Al calculada mediante RMN y por FRX, ya que la relación Si/Al obtenida por RMN de ^{29}Si muestra únicamente la interacción del silicio bajo el campo del aluminio, por lo que las interacciones con hidroxilos no se van a observar, esto hace que relaciones como la obtenida para el sólido TE3 mediante FRX sea de 1,38 y por

RMN sea de 1,17, lo que lleva a pensar que el silicio está interactuando con especies diferentes a aluminio. En la muestra TE4 la relación calculada por RMN es de 1,21 muy cercana a la obtenida por FRX la cual fue de 1,25, esto es atribuido a la presencia de una sola fase como se mostró en el análisis de DRX, en donde la relación es atribuido a coordinaciones Si-Al especialmente coordinaciones tetraédricas. En las muestra TE5 ocurre lo mismo que en la muestra TE3, las relaciones calculadas por RMN y FRX son diferentes debido a interacciones con especies diferentes al aluminio.

Las relaciones obtenidas con el análisis de RMN se asemejan a la relación Si/Al de la **Figura 24** producto de una simulación realizada por (Klinowski, Ramdas, & Thomas, 1982). Esta figura se puede comparar con la obtenida se relaciona la intensidad obtenida para los sólidos analizados con la intensidad observada en la **Figura 23** pudiendo considerar que la relación Si/Al, obtenida para los sólidos TE2, TE3, TE4 y TE5 es cercana a 1,19 por la similitud que se presenta entre las dos gráficas.

9.2. Síntesis de la zeolita tipo Faujasita NaX empleando el silicato de sodio extraído de la diatomita.

La síntesis se realizó mezclando los precursores previamente preparados y cuantificados, a partir de la diatomita modificada y las anillas de aluminio. Para su adición se usaron dos relaciones de Si/Al 1,2 y 2,4 en el crudo de reacción agregándolos gota a gota y agitando durante media hora a 750rpm.

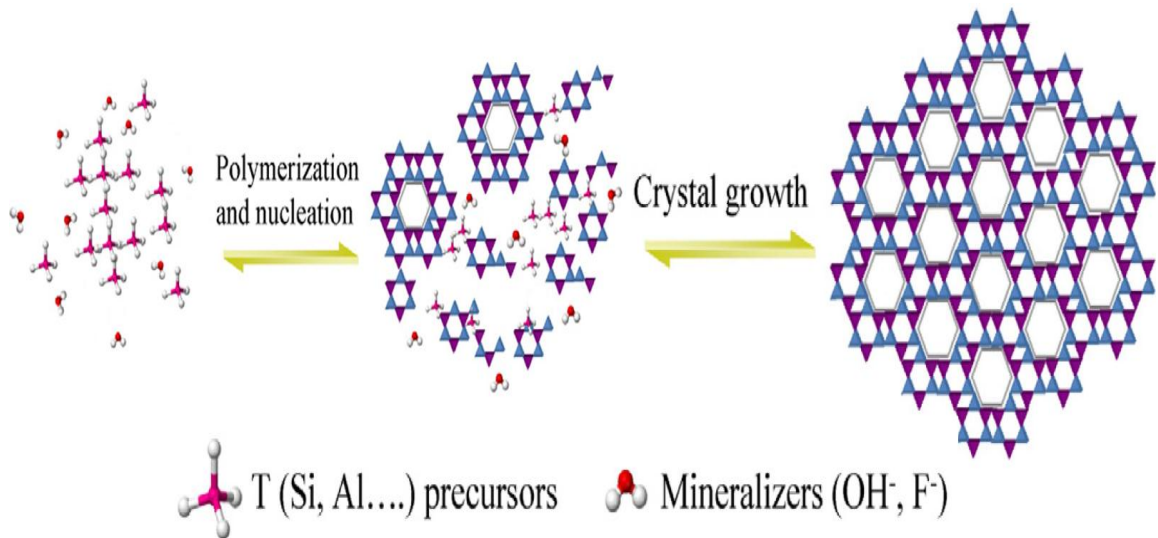
9.2.1. Estudio del tiempo de maduración.

Buscando una zeolita tipo Faujasita con alta pureza como en el caso de la zeolita tipo Faujasita NaX de relación Si/Al 1,25, obtenida a partir de silicato extraído de tamo de arroz, se realizaron 4 series de síntesis, variando tiempo de maduración y los tiempos de envejecimiento para estudiar cada una de las etapas que hacen parte de la formación de la identidad de cada fase zeolítica.

En la literatura nos indican que hay diversos mecanismos propuestos para la síntesis de zeolitas; el mecanismo propuesto por Zhdanov para zeolitas tipo Na-A y NaX mediante el cual la síntesis y formación de las fases cristalinas de las zeolitas ocurren de la siguiente forma.

Primero el gel inicial reacciona con las especies en solución para establecer un pseudoestado de distribución de las especies en fase líquida, predominantemente iónica, formando inicialmente una fase sólida amorfa la cual cambia a medida que aumenta la ordenación estructural, formando núcleos propios de una zeolita, esto ocurre en lo que nosotros denominamos maduración. Para esto, un evento de nucleación discreta tiene que ocurrir. En este paso el cual denominamos envejecimiento, una selección estadística de las áreas reconstruidas llega a un tamaño nuclear crítico y un grado de orden de tal manera que una estructura periódica es capaz de propagarse, es decir, el crecimiento de cristales puede comenzar (Cundy & Cox, 2005). En la **Figura 26** se muestra un ejemplo de la formación de un cristal a partir de las unidades básicas hasta la formación del cristal.

Figura 24. Ejemplo de la Formación de un cristal identidad para la formación de una zeolita.



Fuente (Zaarour, Dong, Naydenova, Retoux, & Mintova, 2013)

9.2.1.1. Relación Si/Al 1,2 en el crudo de reacción, 24 de maduración

Se realizó la síntesis manteniendo una relación Si/Al en el crudo de reacción de 1,2 y 24 horas de maduración, los perfiles de difracción obtenidos para esta serie se muestran en la **Figura 25**, donde se observan 7 fases diferentes las cuales varían a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento, las fases se muestran en la **Tabla 17**.

Figura 25. Comparación de los perfiles de DRX de la síntesis con relación Si/Al 1,2, maduración 24h y variación en los tiempos de envejecimiento

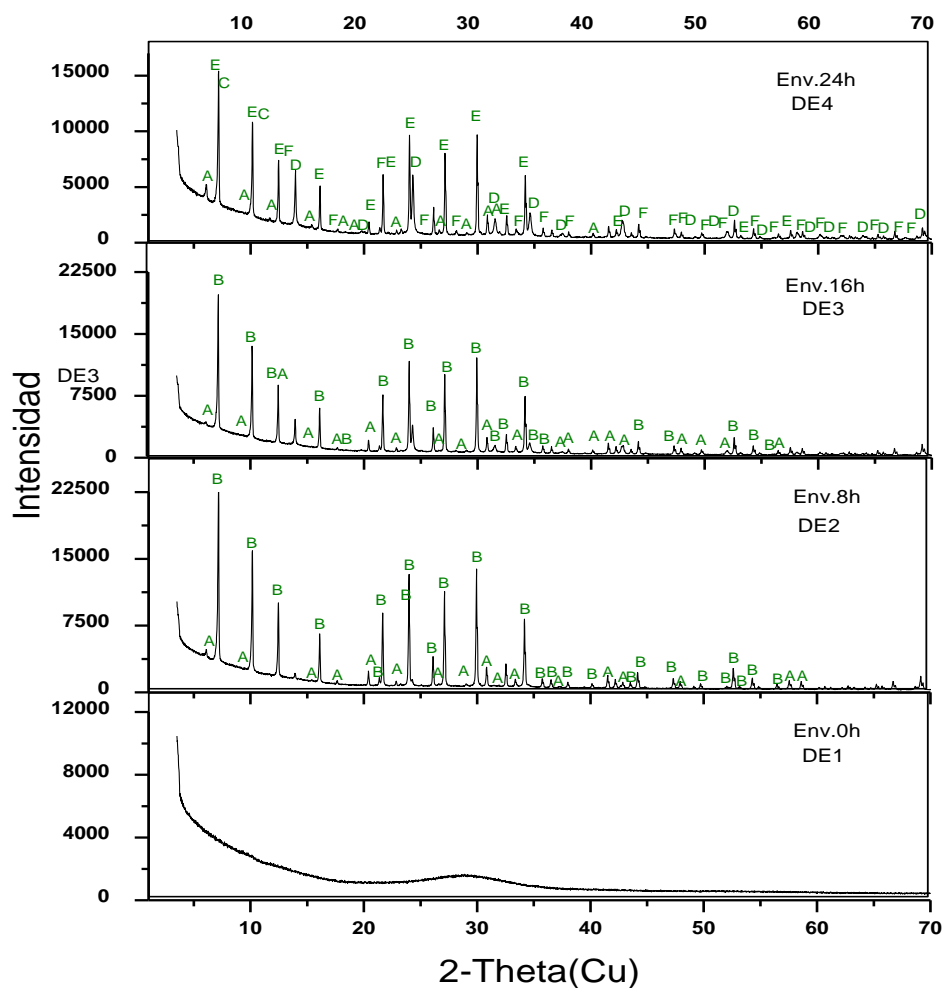


Tabla 17. Codificación de las fases encontradas en los perfiles de DRX de las zeolitas con relación Si/Al 1,2, maduración 24h y variación en los tiempos de envejecimiento

| Muestra | A | B | C | D | E | F |
|---------|---|---|---|---|---|---|
| DE1 | | | | | | |
| DE2 | X | X | | | | |
| DE3 | X | X | | | | |
| DE4 | X | | X | X | X | X |

Donde

A: $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9 \cdot 6.2 \text{H}_2\text{O}$ Tarjeta PDF 38-0237 (FAU NaX)

B: $\text{Na}_{96} \text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 2_{16}\text{H}_2\text{O}$ Tarjeta PDF 39-0222 (LTA)

C: $\text{Na}_{96} \text{Al}_{96}\text{Si}_{96} \text{O}_{384}$ Tarjeta PDF 39-0223 (LTA)

D: $\text{Na}_6 [\text{AlSiO}_4] \cdot 6.4\text{H}_2\text{O}$ Tarjeta PDF 42-0216 (LTA)

E: $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} (\text{H}_2\text{O})_{27}$ Tarjeta PDF 73-2340 (LTA)

F: $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} (\text{H}_2\text{O})_{12}$ Tarjeta PDF 71-0962 (FAU NaY)

De lo anterior se puede decir que en la zeolita sin tiempo de envejecimiento denominada DE1, la maduración a dado pie únicamente a la formación de posibles núcleos los cuales no tienen un gran tamaño de cristalito adecuado para ser registrados por DRX y son correspondientes a las fases cristalinas que aparecen más adelante en las zeolitas que si fueron sometidas a envejecimiento, en donde se evidenció la presencia de la fase correspondiente a Faujasita NaX con relación 1,25 y zeolitas LTA con diferente grado de hidratación, las cuales fueron más evidentes a medida que aumentaba el tiempo de envejecimiento.

9.2.1.2. Relación Si/Al 1,2 en el crudo de reacción, 120h de maduración.

Manteniendo la relación Si/Al 1,2 y aumentando el tiempo de maduración a 120h, se obtienen los perfiles mostrados en la **Figura 26**, donde se observan 3 fases diferentes las cuales 2 se mantienen constantes en las muestras desde DE6 hasta DE8 y la otra fase aparece únicamente en la DE5, las fases se muestran en la **Tabla 18**.

Figura 26. Comparación de los perfiles de DRX con relación Si/Al 1,2, 120h maduración y variación en los tiempos de envejecimiento.

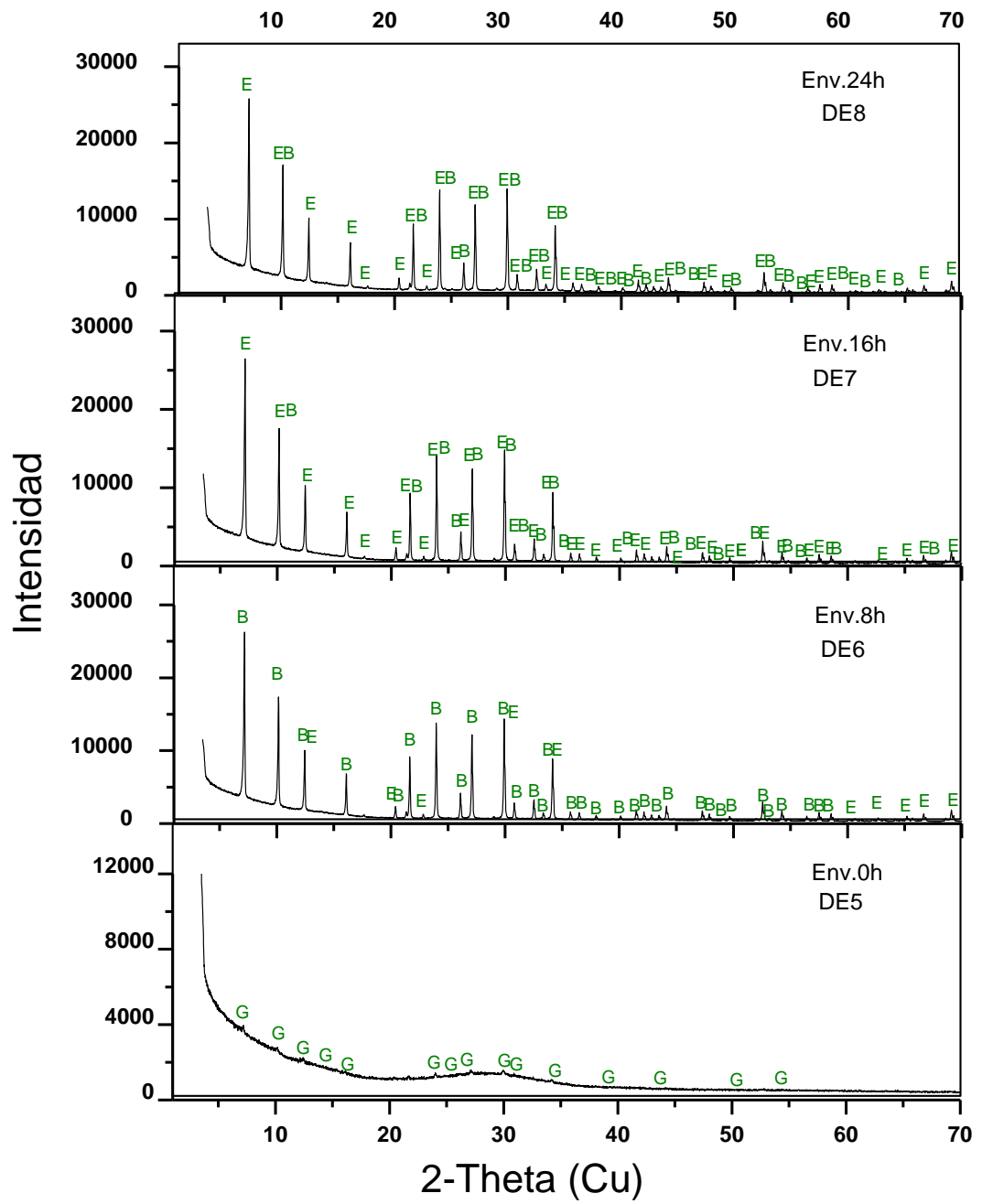


Tabla 18. Comparación de los perfiles de DRX con relación Si/Al 1,2, 120h maduración y variación en los tiempos de envejecimiento.

| Muestra | A | B | C | D | E | F | G |
|---------|---|---|---|---|---|---|---|
| DE5 | | | | | | | X |
| DE6 | | X | | | X | | |
| DE7 | | X | | | X | | |
| DE8 | | X | | | X | | |

Donde:

B: $\text{Na}_{96} \text{Al}_{96} \text{Si}_{96} \text{O}_{384} \cdot 2 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ Tarjeta PDF 39-0222 (LTA)

E: $\text{Na}_{12} \text{Al}_{12} \text{Si}_{12} \text{O}_{48} (\text{H}_2\text{O})_{27}$ Tarjeta PDF 73-2340 (LTA)

G: $(\text{Na}_{12} \text{Al}_{12} \text{Si}_{12} \text{O}_{48}) \text{NaAlO}_2 (\text{H}_2\text{O})_{29}$ Tarjeta PDF 89-3859 (LTA)

En la muestra DE5 con 0h de envejecimiento se obtiene un sólido amorfo en donde se empieza a evidenciar la formación de una fase cristalina lo cual no ocurría en el sólido DE1 el cual tenía menor tiempo de maduración, esta fase corresponde a un aluminosilicato hidratado de relación Si/Al 1. Al aumentar el tiempo de envejecimiento se mantuvieron las mismas dos fases correspondientes a dos zeolitas LTA con diferente grado de hidratación lo que hace pensar que el largo tiempo de maduración propició la buena definición de núcleos de estas dos fases las cuales fueron creciendo durante el tiempo de maduración y no variaron al aumentar el tiempo de envejecimiento lo cual se ve respaldado en que se mantiene la misma intensidad en los picos mostrados en el perfil de DRX.

Lo anterior demuestra que no se logra obtener la fase de Faujasita NaX en alta proporción cuando la relación en el crudo de reacción es de 1,2, empleando una solución de 24017,60ppm de silicato de sodio derivada de diatomita y una solución de 58103,75ppm de aluminio solubilizado. Por lo que se plantea emplear las condiciones expuestas para las cenizas del tamo de arroz

Tabla 19. Codificación de las fases encontradas en los perfiles de DRX de las zeolitas con relación Si/Al 2,4, maduración 24h y variación en los tiempos de envejecimiento

| Muestra | A | B | C |
|---------|---|---|---|
| ADE1 | X | X | |
| ADE2 | X | X | |
| ADE3 | X | X | X |
| ADE4 | X | X | |

Donde:

A: $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$ Tarjeta PDF 38-0237 (FAU NaX)

B: $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}$ Tarjeta PDF 39-0223 (LTA)

C: $\text{Na}_{56.6}(\text{Na}_{42.2})\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384}$ Tarjeta PDF 88-0190 (FAU NaX)

Se evidencia la formación de fases cristalinas correspondientes a zeolita tipo LTA y la fase de Faujasita NaX obtenida en la serie a partir del tamo de arroz. En la muestra ADE1 con 0h de envejecimiento se alcanza a observar la presencia de pequeños picos correspondientes a estas fases, lo cual se atribuye además a la sobresaturación de silicio en el crudo de reacción al ser la relación Si/Al de 2,4, por lo cual las fases permanecen en los diferentes tiempos de envejecimiento exceptuando el sólido ADE3 de 16 horas de envejecimiento en donde aparece una fase nueva de LTA con diferente grado de hidratación.

9.2.1.4. Relación Si/Al 2,4 en el crudo de reacción, 48 horas de maduración.

Conservando la relación Si/Al 2,4 y variando el tiempo de maduración a 48h, se obtiene los perfiles de DRX mostrados en la **Figura 28** donde se observan 5 fases correspondientes a dos fases tipo Faujasita y tres fases de LTA con diferentes grados de hidratación, las fases se presentan en la **Tabla 20**.

Tabla 20. Codificación de las fases encontradas en los perfiles de DRX de las zeolitas con relación Si/Al 2,4, maduración 48h y variación en los tiempos de envejecimiento.

| Muestra | A | B | C | D | E |
|---------|---|---|---|---|---|
| ADE5 | | | | | |
| ADE6 | X | X | | | X |
| ADE7 | X | X | X | | |
| ADE8 | X | X | X | X | |

Donde:

A: $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$ Tarjeta PDF 38-0237 (FAU NaX)

B: $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}$ Tarjeta PDF 39-0223 (LTA)

C: $\text{Na}_{56.6}(\text{Na}_{42.2})\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384}$ Tarjeta PDF 88-0190 (FAU NaX)

D: $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 2.16\text{H}_2\text{O}$ Tarjeta PDF 39-0222 (LTA)

E: $\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384} (\text{H}_2\text{O})_{220}$ Tarjeta PDF 70-2168 (FAU NaX)

Las fases correspondientes a la Faujasita NaX y a la LTA permanecen al igual que en la síntesis con 24 horas de maduración, en este caso se observa que la maduración únicamente, no fue suficiente para la formación de cristales del tamaño suficiente para ser detectados por DRX y que la formación de diferentes fases a los diferentes tiempos de envejecimiento hace concluir que al aumentar el tiempo de maduración no se logra conseguir una única fase, solo se consigue aumentar el número de fases de zeolitas LTA con diferentes grado de hidratación a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento. Como el objetivo era obtener una zeolita tipo Faujasita NaX con relación 1,2 se observa que la muestra ADE6 es la que contiene mayor porcentaje de fases de la zeolita buscada con trazas de la zeolita LTA.

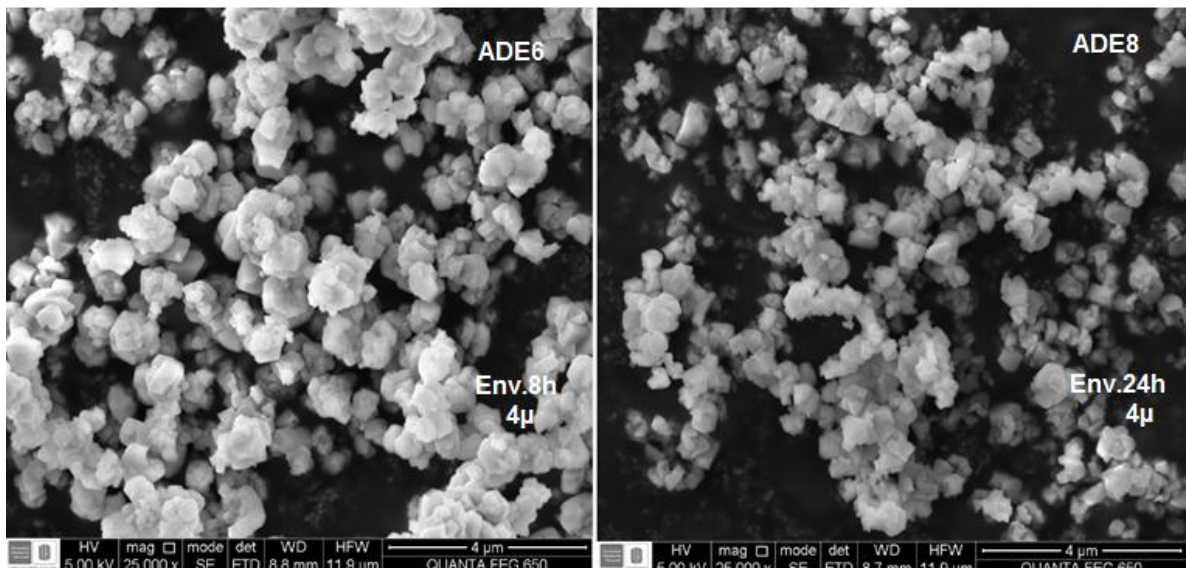
Al aumentar el tiempo de maduración los núcleos formados son definidos hacia una fase de un único tipo de zeolita lo que hace que el tiempo de maduración se

convierta en un factor importante para direccionar la síntesis a un tipo de zeolita específico. De los resultados obtenidos se escogió la serie de 48h de maduración y relación 2,4 para caracterizarse por SEM y para realizar los ensayos de intercambio iónico con los sólidos obtenidos bajo estas condiciones.

9.2.1.4.1. SEM

Se caracterizaron por SEM dos de las zeolitas obtenidas del estudio del tiempo de maduración de la serie con relación Si/Al 2,4 y 48 horas de maduración. En la **Figura 29**, se observan dos micrografías correspondientes a dos sólidos denominados ADE6 y ADE8 con 8 y 24 horas de envejecimiento respectivamente.

Figura 29. Microscopía electrónica de barrido de la serie con relación Si/Al 2,4 y 48 horas de maduración a partir de la diatomita a 8 y 24 horas de envejecimiento.



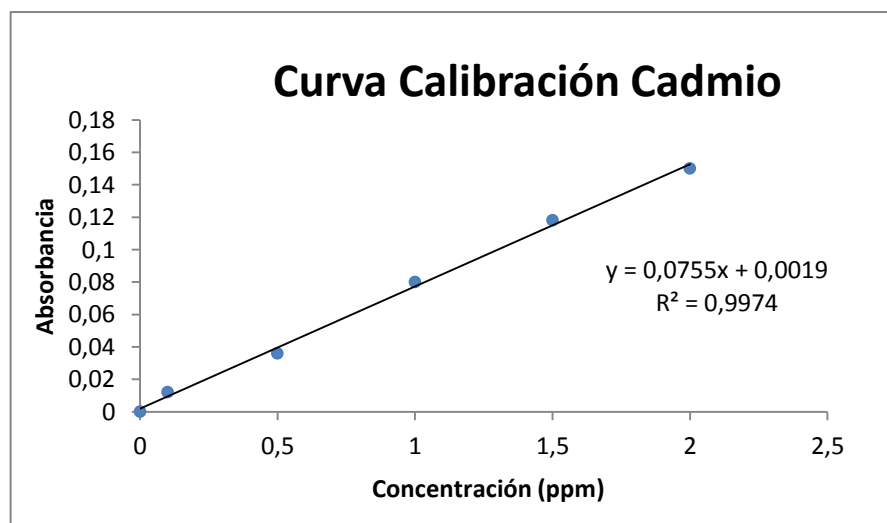
La imagen correspondiente a ADE6 muestra la aglomeración de cristales de diferente tamaño alrededor de un cristal de un tamaño superior, de lo que se podría suponer que la fase correspondiente a Faujasita NaX se encuentra en mayor proporción rodeada por pequeños cristales de LTA. En el sólido ADE8 los

cristales observados son de menor tamaño que los observados en el sólido ADE6, notándose que la mayoría de cristales presentes son de diferentes tamaños sustentando los resultados obtenidos por DRX en donde se evidencian 4 fases para esta muestra.

10. Pruebas de intercambio iónico con cadmio.

La capacidad de intercambio iónico de las zeolitas sintetizadas fue medida empleando una solución de nitrato de cadmio de 1000ppm, a los sólidos TE1, TE3, TE4 y TE5 (0, 8, 16 y 24 horas de envejecimiento) de la serie a partir del silicato extraído de las cenizas del tamo de arroz y en los sólidos ADE5, ADE6, ADE7 Y ADE8 (0, 8, 16 y 24 horas de envejecimiento) de la serie obtenida a partir de silicato extraído de la diatomita modificada. Se realizó una curva de calibración para cadmio la cual se observa en la **Figura 30**, mediante la cual se cuantificó la concentración de cadmio en cada una de las alícuotas tomadas para cada sólido sometido al intercambio.

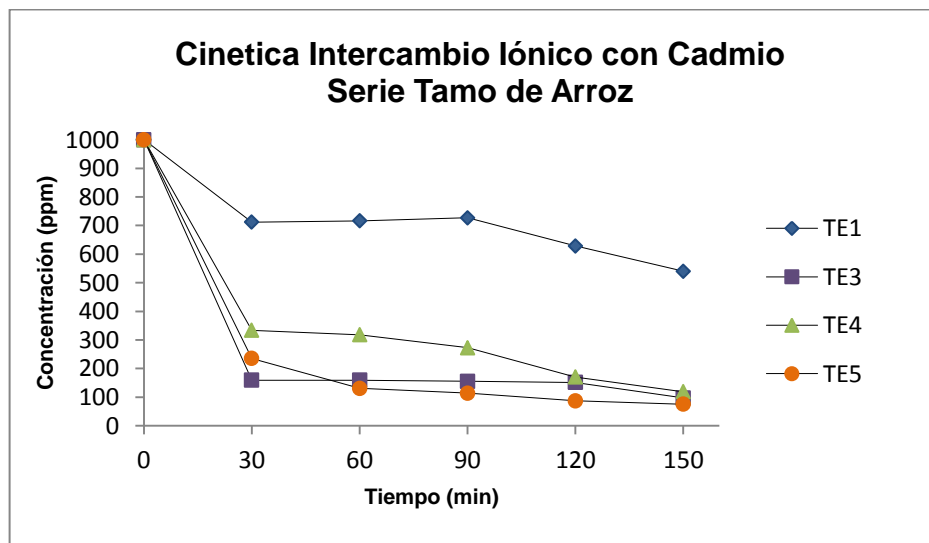
Figura 30. Curva de calibración de Cadmio



Gráfica realizada en software Microsoft Office Excel 2010

En la **Figura 31** se evidencia la cinetica de intercambio que tuvo lugar en los sólidos obtenidos a partir de las cenizas del tamo de arroz, donde se observa la disminución de la concentración de cadmio en las alicuotas tomadas cada 30 minutos a medida que el intercambio transcurría. Se observó que el tiempo de envejecimiento de cada uno de los sólidos influye directamente en la capacidad de intercambio, haciendo que a medida que el tiempo de envejecimiento aumenta, la capacidad de intercambio de dicho sólido también. El sólido TE4 con 16 horas de envejecimiento, no sigue la tendencia de los demás sólidos, presentando concentraciones de cadmio mayores en las alicuotas tomadas en comparación a las concentraciones de las alicuotas del sólido TE3 con 8 horas de envejecimiento.

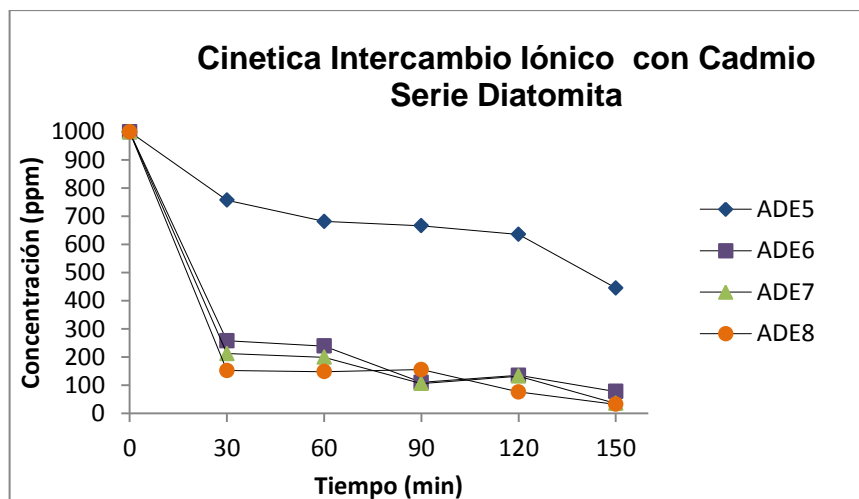
Figura 31. Cinética de intercambio iónico con cadmio de la serie a partir de cenizas de tamo de arroz



Se realizó igualmente un seguimiento a la cinetica de intercambio para la serie de la diatomita la cual se muestra en la **Figura 32**, donde se observó el mismo comportamiento que en la Figura 29, en donde la capacidad de intercambio está relacionada directamente con el tiempo de envejecimiento del sólido; destacando que la concentración de cadmio en la solución disminuye más rápidamente al

emplear los sólidos de la serie de la diatomita, que empleando los sólidos de la serie del tamo, y que la mayoría de los sólidos conservan la condición de que a mayor tiempo de envejecimiento, mayor capacidad de intercambio.

Figura 32. Cinética de intercambio iónico con cadmio de la serie a partir de diatomita modificada



A partir de los resultados obtenidos con la curva de calibración se obtiene concentración final de cadmio en los filtrados de cada uno de los sólidos objeto de estudio y el porcentaje de intercambio de cada zeolita sintetizada . Los resultados se presentan en la **Tabla 21** en donde se compara el porcentaje de intercambio de cada uno de los sólidos en base al tiempo de envejecimiento.

Tabla 21. Porcentajes de intercambio de cadmio efectuado con 0,1g de muestra con 26,93mL de una solución de nitrato de cadmio de 1000ppm.

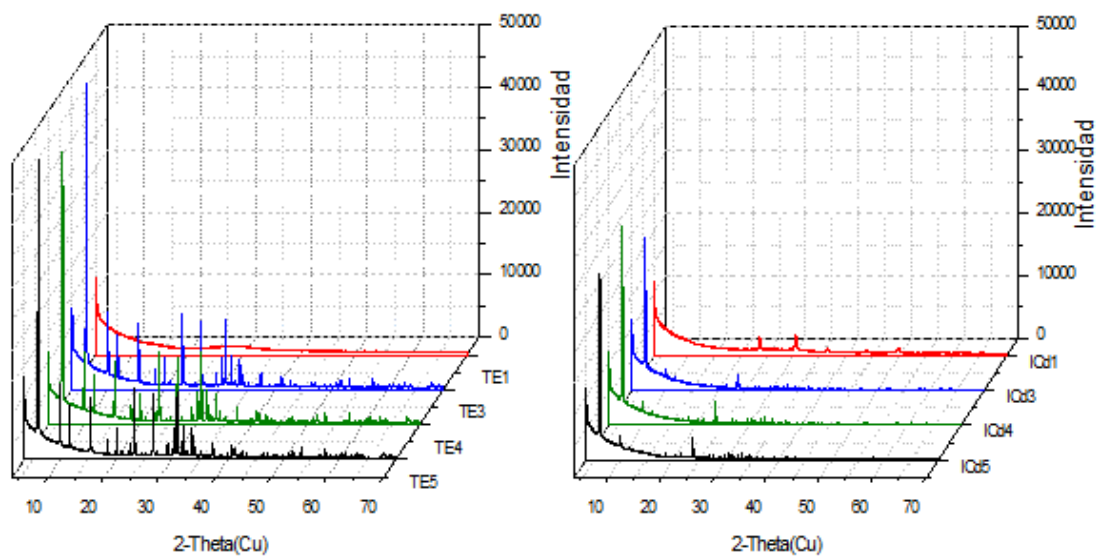
| Tiempo de envejecimiento | Muestra | Concentración cadmio Serie Tamo (ppm) | % Intercambio Serie Tamo | Muestra | Concentración cadmio Serie Diatomita (ppm) | % Intercambio Serie Diatomita |
|--------------------------|---------|---------------------------------------|--------------------------|---------|--|-------------------------------|
| 0 | TE1 | 540,302744 | 45,95 | ADE5 | 445,695364 | 55,44 |
| 8 | TE3 | 97,54020814 | 90,24 | ADE6 | 77,6726585 | 92,23 |
| 16 | TE4 | 119,2999054 | 88,07 | ADE7 | 36,0454115 | 96,39 |
| 24 | TE5 | 75,78051088 | 92,5 | ADE8 | 32,2611164 | 96,77 |

Con los resultados obtenidos se comparan los porcentajes de intercambio de cada una de las series sintetizadas a partir de silicato de diferente materia prima, en donde el porcentaje de intercambio de la serie de diatomita es mayor en cada uno de los sólidos respecto a los sólidos del tamo, evidenciando porcentajes de intercambio del 92,23% hasta 96,77% en la muestra de mayor tiempo de envejecimiento. Los porcentaje de intercambio de la serie a partir de las cenizas del tamo de arroz, no fueron muy inferiores a los obtenidos para la serie a partir de la diatomita, ya que fueron superiores al 88,07% .

Luego de obtener los resultados que arroja absorción atómica en donde se cuantificó la concentración de cadmio y se calculó el porcentaje de intercambio de cada zeolita estudiada, se realizaron análisis por DRX de cada sólido en donde se compararon las zeolitas antes y después del intercambio.

Se comparan los perfiles de DRX de las zeolitas obtenidas antes del intercambio y luego de éste, como se observa en la **Figura 33**.

Figura 33. Comparación de los perfiles de DRX de los sólidos de la serie realizada a partir de las cenizas del tamo de arroz antes y después del intercambio iónico.



Las fases presentes en los sólidos antes del intercambio desaparecen formando una fase nueva con cadmio intercambiado; esto ocurre para los tres sólidos con tiempo de envejecimiento, TE3, TE4 y TE5, con excepción del material amorfo obtenido a 0h de envejecimiento denominado TE1 el cual luego del intercambio presenta indicios de dos fases de aluminosilicatos intercambiados con cadmio y dos fases correspondientes a carbonato de cadmio como *Otavita* ($CdCO_3$) y *Carbonato de cadmio* ($CdCO_3$). Las fases presentes antes y después del intercambio se muestran en la **Tabla 22**.

Tabla 22. Fases de aluminosilicatos presentes antes y después del intercambio iónico con cadmio en la serie de las cenizas del tamo

| Muestras Antes del Intercambio | Fases | Muestras Después del Intercambio | Fases |
|--------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|--|
| TE1 | Amorfo | ICd1 | $Cd_{48.96}Si_{104}Al_{88}O_{384}(H_2O)_{232.64}$ |
| | | | $Cd_{5.86}(Al_{12.29}Si_{11.71}O_{48})(H_2O)_{34.5}$ |
| | | | $CdCO_3$ |
| TE3 | $Na_2Al_2Si_{2.5}O_9 \cdot 6.2H_2O$ | ICd3 | $Cd_{48.96}Si_{104}Al_{88}O_{384}(H_2O)_{232.64}$ |
| | $Na_2Al_2Si_{3.3}O_{10.6.7}H_2O$ | | |
| TE4 | $Na_2Al_2Si_{2.5}O_9 \cdot 6.2H_2O$ | ICd4 | $Cd_{48.96}Si_{104}Al_{88}O_{384}(H_2O)_{232.64}$ |
| TE5 | $Na_2Al_2Si_{2.5}O_9 \cdot 6.2H_2O$ | ICd5 | $Cd_{48.96}Si_{104}Al_{88}O_{384}(H_2O)_{232.64}$ |
| | $Na_2Al_2Si_{3.3}O_{10.6.7}H_2O$ | | |

Las fases de carbonato de cadmio en el sólido pueden atribuirse al dióxido de carbono en el ambiente, ya que debido a la alta alcalinidad de la zeolita, el CO_2 presente en el ambiente se deposita en el sólido, pudiendo confundirse con la zeolita por su similitud en apariencia de sólido blanco insoluble en agua (**Anexo A**), el cual no es eliminado en el momento de filtrar y lavar con agua desionizada.

La fase principal presente en todos los sólidos sometidos a tiempo de envejecimiento con fórmula química $Na_2Al_2Si_{2.5}O_9 \cdot 6.2H_2O$ y relación Si/Al 1,25 da la formación a la fase del aluminosilicato intercambiado con cadmio con relación Si/Al 1,2 con fórmula $Cd_{48.96}Si_{104}Al_{88}O_{384} \cdot (H_2O)_{232.64}$, donde se observa un descenso en la intensidad de los picos del sólido antes y después del intercambio.

Relacionando la información obtenida por absorción atómica de las alícuotas tomadas que se muestran en la **Figura 31** con los datos obtenidos en los análisis de los perfiles de difracción de la **Figura 33**, se pudo establecer una relación entre el número de fases presentes en el sólido, con la capacidad de intercambio de éste; sustentado por la menor capacidad de intercambio realizada por el sólido TE4 de una única fase en comparación con los demás que presentaban dos fases diferentes de aluminosilicatos.

El estudio se realizó igualmente para la serie a partir de silicato extraído de diatomita modificada con relación Si/Al 2,4 y 48h de maduración. La comparación entre los sólidos antes y después del intercambio se muestra en la **Figura 34** en donde las fases obtenidas en los sólidos sintetizados dan lugar a la formación de múltiples fases de aluminosilicatos intercambiados con cadmio como se observa en la **Tabla 23**.

Figura 34. Comparación de los perfiles de DRX de los sólidos de la serie realizada a partir de la diatomita modificada antes y después del intercambio iónico.

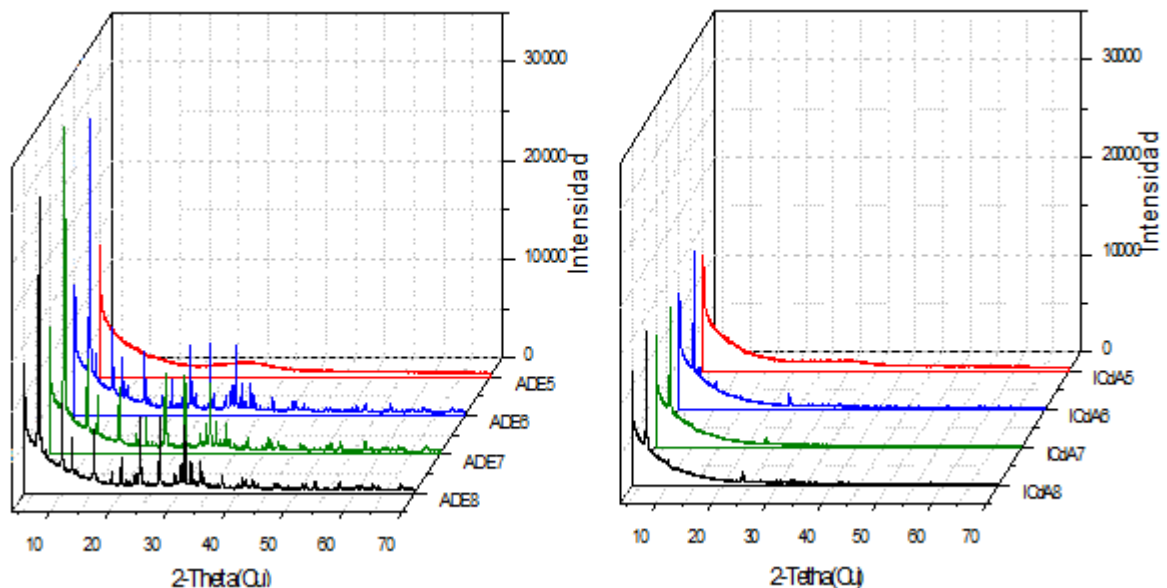


Tabla 23. Fases de aluminosilicatos presentes antes y después del intercambio iónico con cadmio en la serie de las cenizas del tamo.

| Muestras Antes del Intercambio | Fases | Muestras Después del Intercambio | Fases |
|--------------------------------|--|----------------------------------|---|
| ADE5 | Amorfo | ICdA5 | Amorfo |
| ADE6 | $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$ | ICdA6 | $\text{Cd}_{48.96}\text{Si}_{104}\text{Al}_{88}\text{O}_{384} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{232.64}$ |
| | $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}$ | | $\text{Cd}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} (\text{H}_2\text{O})_6$ |
| | $\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{220}$ | | $\text{Cd}_{57.3}(\text{OH})_{22.6} (\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{3.4}$ |
| ADE7 | $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$ | ICdA7 | $\text{Cd}_{48.96} \text{Si}_{104}\text{Al}_{88}\text{O}_{384} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{232.64}$ |
| | $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}$ | | $\text{Cd}_{55.1}(\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384}) (\text{OH})_{18.2} (\text{H}_2\text{O})_{113.9}$ |
| | $\text{Na}_{56.6}(\text{Na}_{42.2}) \text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384}$ | | $\text{Na}_8\text{Al}_{9.7}\text{Si}_{26.3}\text{O}_{72}$ |
| ADE8 | $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$ | ICdA8 | $\text{Cd}_{48.96}\text{Si}_{104}\text{Al}_{88}\text{O}_{384}(\text{H}_2\text{O})_{232.64}$ |
| | $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}$ | | $(\text{Cd}_{46}(\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384})) (\text{C}_2\text{H}_4)_{29.5}$ |
| | $\text{Na}_{56.6}(\text{Na}_{42.2}) \text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384}$ | | $\text{Cd}_{5.8}\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}(\text{H}_2\text{O})_{2.3}$ |
| | $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 2.16\text{H}_2\text{O}$ | | $\text{Na}_{87.30}(\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{32.64}$ |
| | | | $\text{Cd}_6(\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48})$ |

El sólido que no fue sometido a envejecimiento denominado ADE5 es un sólido amorfo en donde no se identifica ninguna fase cristalina, únicamente se observa el pico amplio entre 20° y 35° en 2-Theta correspondiente a SiO₂ amorfo, el sólido resultante del intercambio ICdA5 no evidencia ninguna fase cristalina mostrando también un pico ancho en la misma ubicación que en el sólido de partida correspondiente a un material amorfo. Se observan pequeños picos que intentan formarse de algunas fases cristalinas los cuales no son lo suficientemente grandes para identificarse.

Las fases presentes en las zeolitas sintetizadas antes del intercambio presentan relaciones de Si/Al 1,25, 1,2, 1 y 1,1, las cuales se mantienen en las fases obtenidas en las zeolitas intercambiadas con cadmio, evidenciando diversas fases de zeolitas, en donde su relación Si/Al varían en este rango. Al igual que en los sólidos intercambiados de la serie de cenizas de tamo de arroz, las intensidades de los picos disminuyen luego del intercambio.

De la información que arrojó el análisis realizado por absorción atómica y Difracción de Rayos X de muestras Policristalinas se puede concluir que la variedad y el tipo de fases cristalinas presentes en el sólido influye en gran medida en la capacidad de intercambio del sólido; ya que los sólidos que presentan multiplicidad de fases son mejores intercambiadores iónicos que los que presentan una sola fase, igualmente las zeolitas que tienen fases LTA con relación Si/Al de 1, tienen mayor capacidad de intercambio atribuido a esta fase la cual es conocida como un buen intercambiador iónico, aportando al sólido mejores propiedades de intercambio que el sólido con única fase de Faujasita NaX de relación Si/Al 1,25.

10.1. Saturación de la zeolita después de intercambio iónico

Con la zeolita NaX de relación Si/Al 1,25, se dedujo la fórmula para la celda unidad que posiblemente es la correspondiente a la zeolita obtenida de relación 1,25 presente como única fase o una de las fases en cada uno de los sólidos sintetizados . La fórmula correspondiente es $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{10}\text{O}_{36}\cdot 24,8 \text{H}_2\text{O}$. Conociendo la fórmula de la zeolita empleada para realizar el intercambio iónico se realizó inicialmente el cálculo de las moles de Cd^{2+} posibles a intercambiar. Luego empleando la concentración inicial de la solución y la concentración de los filtrados finales para cada uno de los sólidos sometidos al intercambio, se calcularon las moles de cadmio en la solución inicial de Nitrato de Cadmio y las moles de cadmio que no se intercambiaron y por ende quedaron en cada uno de los filtrados. Con esta información se halló el porcentaje de saturación de cada una de las zeolitas

sintetizadas. Los porcentajes de saturación para cada sólido se presentan en la **Tabla 24**.

Muestra de cálculos para el sólido TE1

- Moles de cadmio posibles para intercambiar

$$0,1 \text{ g Zeolita} \times \frac{1 \text{ mol Zeolita}}{1653,43 \text{ g zeolita}} \times \frac{8 \text{ mol Na}}{1 \text{ mol Zeolita}} \times \frac{1 \text{ mol Cd}^{2+}}{2 \text{ mol Na}}$$

$$= 2,419 \times 10^{-4} \text{ mol Cd}^{2+}$$

- Moles de cadmio en la solución de nitrato de cadmio de 1000ppm

$$26,396 \text{ mL Solución} \times \frac{1000 \text{ mg Cd}}{1000 \text{ mL sln}} \times \frac{1 \text{ g Cd}}{1000 \text{ mg Cd}} \times \frac{1 \text{ mol}}{112,41 \text{ g}}$$

$$= 2,348 \times 10^{-4} \text{ mol Cd}^{2+}$$

- Moles de cadmio en el filtrado del sólido TE1

$$26,396 \text{ mL Solución} \times \frac{119,29 \text{ mg Cd}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ g Cd}}{1000 \text{ mg Cd}} \times \frac{1 \text{ mol}}{112,41 \text{ g}}$$

$$= 2,801 \times 10^{-5} \text{ mol Cd}^{2+}$$

- Moles de cadmio extraídos

$$\text{Moles Iniciales} - \text{Moles finales en el filtrado} = 1,079 \times 10^{-4} \text{ mol Cd}^{2+}$$

- % Saturación

$$\% \text{ Saturación} = \frac{\text{Moles Extraídos}}{\text{Moles de cadmio posibles para intercambiar}} \times 100$$

$$\% \text{ Saturación} = \frac{1,079268 \times 10^{-4} \text{ mol Cd}^{2+}}{2,41921 \times 10^{-4} \text{ mol Cd}^{2+}} \times 100 = 44,61\%$$

Tabla 24. Porcentaje de saturación de la zeolita sintetizada con relación 1,25 en función de los moles posibles de intercambiar

| Moles de Cd ²⁺ posibles a intercambiar | Moles de Cd ²⁺ en la solución Inicial | Muestras serie cenizas de tamo | % Saturación | Muestras serie diatomita | % Saturación |
|---|--|--------------------------------|--------------|--------------------------|--------------|
| 2,4191X10 ⁻⁴ | 2,3481X10 ⁻⁴ | TE1 | 44,61 | ADE5 | 53,79 |
| | | TE3 | 87,58 | ADE6 | 89,51 |
| | | TE4 | 85,47 | ADE7 | 93,55 |
| | | TE5 | 92,42 | ADE8 | 93,89 |

Los porcentajes de saturación de la zeolita son comparables con los porcentajes de intercambio mostrados en la **Tabla 21**, observándose una alta similitud y concordancia entre los resultados, en donde se corrobora la información de la capacidad de intercambio iónico, observando un aumento en el porcentaje de saturación a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento de los sólidos sintetizados, igualmente se observa la influencia de fases correspondientes a zeolitas LTA las cuales influyen en un aumento en el porcentaje de saturación respecto a la zeolita con una sola fase como se discutió con los resultados de intercambio.

11. Estudio Propiedades Microestructurales

Indexado de las Fases

Se obtuvieron dos zeolitas puras, la primera correspondiente a la síntesis realizada a partir del silicato derivado de las cenizas de tamo de arroz con relación Si/Al 1,25 en el sólido, identificada mediante el análisis cualitativo realizado por el programa SEARCH MACTH como $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$ y la segunda el producto de la zeolita anterior luego del intercambio realizado con cadmio la cual da la fase $\text{Cd}_{48.96}\text{Si}_{104}\text{Al}_{88}\text{O}_{384} (\text{H}_2\text{O})_{232.64}$.

Se realizó el cálculo de las posiciones de los picos de difracción a estas fases, empleando el programa Powder X y se efectuó el indexado del patrón de difracción con el programa especializado DICVOL 06 para las 20 primeras reflexiones. Con ayuda del programa Chekcell se determinó el grupo espacial. Finalmente con todas las reflexiones del perfil de difracción se realizó el refinamiento de las constantes de la celda unidad con la ayuda del programa NBS*AIDS83.

Los resultados del indexado muestran que la zeolita Faujasita NaX ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$) es Ortorrombico con grupo espacial Pbcm y los parámetros de celda unidad se muestran en la **Tabla 25**. Esta nueva fase indexada se quiere publicar en la revista Powder Diffraction.

Tabla 25.Parámetros cristalográficos de la zeolita Faujasita NaX.

| Sistema Cristalino | Ortorrómbico |
|--------------------|------------------|
| a (Å) | 24,975(5) |
| b (Å) | 17,642(3) |
| c (Å) | 4,414(8) |
| β (°) | 90,000 |
| $V(\text{Å})^3$ | 1945,29(2) |
| Z | 1 |
| M_{20} | 21,8 |
| F_{30} | 34,6 (0,0108,80) |

De igual manera se obtuvieron los resultados del indexado por DICVOL06 para la zeolita Faujasita NaX intercambiada con Cd^{2+} ($\text{Cd}_{48.96}\text{Si}_{104}\text{Al}_{88}\text{O}_{384} (\text{H}_2\text{O})_{232.64}$), donde se observó el mismo sistema cristalino Tetragonal hallado para la fase sin intercambiar y el grupo espacial M-1. Los parámetros de celda unidad se muestran en la **Tabla 26**.

Tabla 26. Parámetros cristalográficos de la zeolita Faujasita NaX intercambiada con Cd²⁺.

| Sistema Cristalino | Tetragonal |
|--------------------|------------------|
| a (Å) | 12,386(8) |
| b (Å) | 12,386(8) |
| c (Å) | 14,304(15) |
| β (°) | 90,000 |
| $V(\text{Å})^3$ | 2194,6(3) |
| Z | 1 |
| M_{20} | 39,6 |
| F_{30} | 70,6 (0,0063,67) |

Se evidencia un cambio en el sistema cristalino dando valores diferentes a las constantes de celda y al volumen de celda unidad, atribuido a los átomos de Cd²⁺ intercambiados por átomos de Na⁺ de la zeolita inicial, los cuales son considerados directores, posibilitando el cambio de fase cristalina, esto atribuido a la gran polarizabilidad del Cd⁺² con radio $r = 0,97 \text{ \AA}$ respecto al sodio $r = 0,95 \text{ \AA}$ y a que las esferas de hidratación del cadmio son mas grandes que las del sodio.

Calculo del tamaño del cristalito

Se realizó el cálculo del tamaño del cristalito a la zeolita Cd_{48,96}Si₁₀₄Al₈₈O₃₈₄ (H₂O)_{232.64}, empleando el programa MAUD, el cual realiza un refinamiento de Rietveld por el método de mínimos cuadrados, con el modelado Popal Rules, arrojando los siguientes datos del refinamiento: Sig=2,3306, R_w (%)= 8,01, R_{wb}= 13,04, R_{exp}=3,44 y tamaño del cristalito de 8447,97 Å.

12. CONCLUSIONES

- Se alcanzó una concentración del contenido de Si en la Diatomita del 27,18% al 32,78%, aplicando la secuencia de lixiviaciones (H_2O_2 2%p/v - HCl 4%p/v, HNO_3 2%p/v, H_2SO_4 2%p/v) a 90°C, 750rpm por 6h, bajo presión autógena, con la que se extrajo principalmente aluminio y hierro de la diatomita natural.
- Se logró la solubilización del silicio presente en las cenizas de tamo de arroz y en la diatomita modifica por las lixiviaciones con un rendimiento del 75,28 y 70,47%, empleando NaOH 3M en un autoclave de teflón a 90°C, 750rpm por 6h a presión autógena.
- La solubilización del aluminio post-consumo una vez calcinado a 600°C, registró un rendimiento del 86,10%, con NaOH 3M a 750rpm, temperatura y presión autógena.
- La zeolita tipo Faujasita NaX $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2,5}\text{O}_9 \cdot 6,2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 38-0237) se obtuvo como única fase a partir de una solución de silicato con 51577,68ppm de Si, derivado de las cenizas de tamo de arroz y una solución con 58103,75ppm de aluminio obtenida a partir de las anillas de aluminio post-consumo, mezcladas con una relación de Si/Al de 2,4, sometiendo el crudo de reacción a una maduración de 24h en un autoclave de teflón a temperatura ambiente y envejecimiento de 16h a 90°C bajo presión autógena. Corroborando su composición y relación Si/Al de 1,25 por DRX, FRX, RMN y SEM.
- La síntesis de la zeolita tipo Faujasita NaX a partir de la solución de silicato a 24017,60ppm derivada de la Diatomita tratada con lixiviaciones y una solución de aluminio a 58103,75ppm obtenida a partir de anillas de aluminio post-consumo, se logró al mezclar los precursores con una relación Si/Al de 2,4, sometiendo el crudo de reacción a una maduración de 48h a temperatura ambiente con un

envejecimiento de 16h a 90°C y presión autógena; permito obtener dos fases zeolitas tipo Faujasita NaX $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2,5}\text{O}_9 \cdot 6,2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 38-0237) y $\text{Na}_{56,6}(\text{Na}_{42,2})\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384}$ (PDF 880190) y una traza de impureza de la zeolita LTA-Na $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}$ (PDF 390223).

- Se estableció que en la síntesis de las zeolitas por métodos hidrotermales influye la concentración y procedencia de los precursores, la relación Si/Al del crudo de reacción, el tiempo de maduración (Tiempo de Nucleación), y el tiempo de envejecimiento. Mostrando que cuándo la relación Si/Al es mayor a 1,6 en el crudo de reacción se suelen formar fases zeolíticas de estructuras más abiertas como la chabazita y la Faujasita NaX.
- El intercambio iónico de los materiales sintetizados en el presente trabajo es superior al 88% para la extracción de cadmio en una muestra problema de 1000ppm de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ con 0,1g del material zeolítico Además de lo anterior se puede concluir que a mayor presencia de fases de zeolita LTA-Na en los 0,1g de material mayor es el porcentaje de extracción de cadmio en la solución por cada 0,1g de la zeolitas.
- Se realizó el indexado de la zeolita tipo Faujasita NaX $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2,5}\text{O}_9 \cdot 6,2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 38-0237), obteniendo los datos cristalográficos los cuales corresponden a un sistema cristalino Tetragonal y grupo espacial M-1, con parámetros de celda unidad, $a=8,829(6)\text{Å}$, $b=8,829(6)\text{Å}$, $c=14,418(14)\text{Å}$, $\beta = 90,000^\circ$ y $V=1124,1(2)\text{Å}^3$.
- Se indexó la zeolita intercambiada con Cd+2 ($\text{Cd}_{48,96}\text{Si}_{104}\text{Al}_{88}\text{O}_{384} (\text{H}_2\text{O})_{232,64}$) obteniendo el mismo sistema cristalino (Tetragonal) y el mismo grupo espacial M-1 que para la Faujasita NaX. Se tienen parámetros de celda unidad, $a=12,386(8)\text{Å}$, $b=12,386(8)\text{Å}$, $c=14,304(15)\text{Å}$, $\beta = 90,000^\circ$ y $V=2194,6(3)\text{Å}^3$.

13.RECOMENDACIONES

Realizar estudios más profundos en busca de las condiciones óptimas para sintetizar zeolitas con única fase de Faujasia NaX a partir de diatomita.

Hacer pruebas de actividad catalíticas con los sólidos obtenidos.

Realizar análisis térmico (TGA), DSC y DRX de altas temperaturas para conocer los grados de hidratación de las fases obtenidas.

14.PUBLICACIONES

Los resultados producto de este trabajo de investigación fueron presentados en el XXII International Materials Research Congress, 2013 en la modalidad de poster realizado del 11-15 de Agosto en la ciudad de Cancún (México). El trabajo fue titulado “Supersaturation study of silicon and aluminum in Faujasite-X type synthesis from post-consumer aluminum and ashes fuzz of rice”. El certificado de participación se encuentra en el **Anexo B**.

15. BIBLIOGRAFÍA

- Agouborde, L. I. (2008). Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convecionales. Trabajo de maestría. Temuco: Universidad de la Frontera.
- Ahmed, I., Young, S., & Crout, N. (2006). Time-dependent sorption of Cd²⁺ on CaX zeolite: Experimental observations and model predictions. *Geochimica et Cosmochimica*, 4850-4861.
- Ahumada, L., & Rodriguez, J. (2006). USO DEL SiO₂ OBTENIDO DE LA CASCARILLA DE. *Acad. Colomb. Cienc*, 581-594.
- Alfaro, A. (2007). La tierra moler o “diatomita” como sistema de. *Ciencia y Tecnología*, 83-96.
- Alvarado, J., Sotelo, M., Meza, D., Maubert, M., & Paz, F. (2013). Evaluación de la pontencialidad de una Chabasita natural mexicana en remoción de plomo en agua. *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 29, 201-210.
- Amrhein, C., Haghnia, G., KIM, T., Mosher, P., Gagajena, R., Amanios, T., y otros. (1996). Synthesis and Properties of Zeolites from Coal Fly Ash. *Enveronmental Science & Technology*, 735-742.
- Avendaño, L. R. (2011). Síntesis de zeolita LTA a partir de tamo de arroz caracterización y aplicación como suavizante de aguas residuales industriales. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander.
- Baerlocher, C., Meier, W. M., & Olson, D. H. (27 de abril de 2013). Atlas of Zeolite Framework Types. Obtenido de <http://www.iza-structure.org>.
- Ballet, J. (2011). Tierras de diatomeas, curiosidad natural al servicio de la industria. Recuperado el 11 de Mayo de 2013, de Revista Creces: <http://www.creces.cl>.

- Byung, D., Seung, G., Kwang, H., Adya, P., Tae-Ho, Y., & Yoon, S. (2003). Characterization of anatomical features and silica distribution in husk using microscopic and micro-analytical techniques. *Biomass and Bioenergy*, 319-327.
- Chaisena, A., & Rangrisriwatananon, K. (2005). Synthesis of sodium zeolites from natural and modified diatomite. *Materials Letters*, 1474-1479.
- Chang, H., & Shih, W. (2000). Synthesis of zeolites A and X from fly ashes and their ion-exchange behavior with cobalt ions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 4185-4191.
- Chica, T. (2011). Evaluación de diferentes niveles de tierra de Diatomeas aplicada en el agua de bebida, en la producción de pollos Broiler en la provincia de Santo Domingo de los Tsáchilas. TESIS DE GRADO. Riobamba, Ecuador: ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO.
- Colella, C., & Gualtieri, A. (2007). Cronstedt's zeolite. *Microporous and Mesoporous materials*, 105, 213-221.
- Cullen, J., & Allwood, J. (2013). Mapping the Global Flow of Aluminum: From Liquid Aluminum to End-Use Goods. *Environ. Sci. Technol.*, 47, 3057-3064.
- Cundy, C., & Cox, P. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82, 1-78.
- Delgado, F. (2010). Síntesis de zeolita Y mediante el método de silanización de núcleos. TESIS DE GRADO. Madrid, España: Escuela superior de ciencias experimentales y tecnología.
- Docquir, F., Toufar, H., & Su, B. (2001). Infrared Evidence of Three Types of Interaction between. *American Chemical Society*, 6282-6288.

- Facultad de Ciencias Exactas. (2011). Determinación de aluminio y magnesio en las tapas abre-fácil de las latas de bebidas gaseosas. Universidad Nacional de Salta.
- Gomez, J. M. (2001). Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas. Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. Madrid: Universidad Complutense de Madrid.
- Gonzales, M., Gómez, N., Muñiz, J., Valencia, F. G., & Figueroa, H. (2012). Rendimiento del maíz de riego tratado con zeolita más fertilizantes en el estado de Guerrero. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*.(6), 1129-1144.
- Grases, F., Costa, A., & Söhnel, O. (2000). Mecanismo de la formación de los cristales . En F. Grases, A. Costa, & O. Söhnel, *Cristalización en disolución* (págs. 22-29). España: Editorial Reverté.
- Honghong, Y., Deng, H., Tang, X., Qiongfeng, Y., Zhou, X., & Haiyan, L. (2012). Adsorption equilibrium and kinetics for SO₂, NO, CO₂ on zeolites FAU and LTA. *Journal of Hazardous Materials*, 111-117.
- Imbert, F., Sosa, E., González, G., Aguirre, F., Rodríguez, P., Uzcátegui, Á., y otros. (14 de Marzo de 2012). Novedoso método para preparar materiales nanoporosos compuestos MFI/MCM-41 a partir de caolín venezolano. Efecto de la concentración de NaOH. *Avances en Química*, 7, 65-75.
- Jurado, M. &. (2008). Eliminación de aluminio de una zeolita tras su síntesis. *Tecnologías de sólidos*(457), 108-111.
- Kaeding, W., Chu, C., Young, L., Weinstein, B., & Butter, S. (1981). Selective alkylation of toluene with methanol to produce para-xylene. *J. Catal.*, 67, 159-174.

- Klinowski, J., Ramdas, S., & Thomas, J. (1982). A Re-examination of Si, Al ordering in zeolites NaX and NaY. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1025-1050.
- Koller, H., Wolker, A., Villaescusa, L., Díaz-Cabañas, M., Valencia, S., & Cambor, M. (1999). Five-coordinate Silicon in high-Silica Zeolite. *J. Am. Chem. Soc.*(121), 3368-3376.
- Lanning, F., Ponnalya, W., & Crumpton, C. (1958). The chemical nature of silica in plants. *Plant Physiology*, 339-343.
- Lita, A., Ma, X., Meulenberg, R., Buuren, T., & Stieglman, A. (2008). Synthesis and Characterization of Phase-Pure Manganese(II) and Manganese(III) Silicalite-2. *Inorg. Chem*, 47, 7302-7308.
- Machuca, R. (2011). Que es la Diatomea. Recuperado el 10 de Mayo de 2013, de <http://diatomach.blogspot.com>.
- Medrano, B. S., Gonzales, R. G., & Maldonado, E. R. (2006). Intercambio iónico y aplicaciones en el tratamiento de agua. Cochabamba: Universidad Mayor de San Simón.
- Melchior, M., Vaughan, D., & Jacobson, A. (1982). Characterization of the Silicon-Aluminum Distribution in Synthetic Faujasites by High-Resolution Solid-state ^{29}Si NMR. *J. Am. Chem. Soc.*, 4859-4864.
- Merchán, I., & Quezada, J. (Enero de 2013). Reducción de amoníaco de la pollinaza de pollos Broiler mediante de la adicción de zeolita en la ración alimenticia durante el periodo de crianza en la parroquia paccha del cantón Cuenca, provincia del azuay. TESIS DE GRADO. Cuenca, México.
- Minerales, A. &. (2011). Recuperado el 11 de Mayo de 2013, de <http://www.absorcat.com.ar>.

- Moliner, M., Martínez, C., & Corma, A. (2013). Synthesis Strategies for Preparing Useful Small Pore Zeolites and Zeotypes for Gas Separations and Catalysis. *Chem. Mater.*
- Morante, F. E. (2004). Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): geología, caracterización y aplicaciones. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid.
- Motuzas, J., Julbe, A., Noble, R., Guizard, C., Beresneviciusc, Z., & Cot, D. (2005). Rapid synthesis of silicalite-1 seeds by microwave assisted hydrothermal treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 80, 78-83.
- Naranjo, W., Gaviria, S., & Manosalva, S. (2007). Mineralogía y Geoquímica de Diatomitas (Boyacá, Colombia). *Geologia Colombiana*, 32, 77-88.
- Núñez, A. E. (2012). Dirección de estructuras en la síntesis de zeolitas usando cationes orgánicos imidazolios. Madrid .
- Ospina, M., Gutierrez, R., Delvasto, S., Monzó, J., Borrachero, M., & Paya, J. (2009). Modificación de la morfología de la ceniza de cascarilla de arroz por molienda de alta energía y su efecto en las propiedades reológicas de pastas de cemento portland adicionadas . Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 577-584.
- Parra, L. K. (2011). Síntesis de zeolita tipo Ita a partir de diatomita. Caracterización y aplicación en la remediación de efluentes industriales. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander.
- Patrikeev, V., Pavlov, M., Kutepov, B., Makhamatkhanov, R., Travkina, O., Shestopal, A., y otros. (2007). Crystallization of X-type zeolite from concentrated sodium silicate and aluminate solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 502-504.

- Pavón, A. (2009). ISOMERIZACIÓN DE α -PINENO SOBRE ZEOLITAS DE POROSIDAD JERARQUIZADA. TESIS DE GRADO. MADRID, España: Escuela Superior de ciencias Experimentales y Tecnología.
- Pellejero, I. (2012). Fabricación de microdispositivos basados en zeolitas y su aplicación en sensores y membranas. Tesis Doctoral. Zaragoza: Universidad de Zaragoza.
- Pulido, M. Á. (2007). Estudio Computacional de las Si,Ge,F-Zeolitas. Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. Valencia: Universidad Politécnica De Valencia.
- Quiroz, N., Stashenko, E., Páez, E., & Martinez, J. (1999). Zeolitas NaY intercambiadas con metales de transición (Fe(ii), Co(II), Mo(II) Y Mn(II)) como catalizadores para la oxidación de Limoneno. Revista Colombiana de Química, 28, 45-53.
- Ramos, F., Rodrigues, A., Rollmann, L., & Naccache, C. (1984). Zeolites: Science and Technology. NATO ASI Series.
- Ríos, C., & Williams, C. (2008). Synthesis of zeolitic materials from natural clinker: A new alternative for recycling coal combustion by-products. Fuel, 2482-2492.
- Rojas, A. E. (2012). Dirección de estructuras en la síntesis de zeolitas usando cationes orgánicos imidazolios. Tesis Doctoral. Madrid: Instituto de ciencias de materiales de Madrid.
- Russell, P., & Batchelor, D. (2001). SEM and AFM: Complementary techniques for surface investigations. Microscopy and Analysis, 9-12.
- Sánchez, S. L. (2013). Síntesis de zeolitas LTA a partir de precursores derivados de diatomitas y aluminio post-consumo con incorporación de níquel y cobalto. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander.
- Selva, M., Tundo, P., & Perosa, A. (2001). Gas phase catalysis by zeolites. J. Org. Chem., 667-680.

- Somerset, V., Petrik, L., White, R., Klink, M., Key, D., & Iwuoha, E. (2004). The use of X-ray fluorescence (XRF) analysis in predicting the alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites. *Talanta*, 64, 109-114.
- Stöcker, M. (2005). Gas phase catalysis by zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 257-292.
- Suárez, V. (2003). La tierra de diatomea como insecticida y antiparasitario natural en bovinos. TESIS. La Pampa, Argentina.
- Thirugnanasamy, E., & Kasi, P. (2004). Zeolite-promoted selective mono-N-methylation of aniline. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical* , 197-201.
- Thomas, T. L. (1962). Patente nº 3033641. Estados Unidos.
- Valdivieso, I. F. (2013). Síntesis de zeolita LTA a partir de clinker natural de "El cerrejón" (La Guajira-Colombia) y aluminio post consumo. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander.
- Vasylechko, V., Gryshchouk, G., Kuz'ma, Y., Zakordonskiy, V., Vasylechko, L., Lebedynets, L., y otros. (2003). Adsorption of cadmium on acid-modified. *Microporous and Mesoporous Materials*, 183-196.
- Verdel, C., Niemi, N., & Van der Pluijm, B. (2011). Variations in the Illite to Muscovite Transition Related to Metamorphic Conditions and Detrital Muscovite Content: Insight from the Paleozoic Passive Margin of the Southwestern United States. *Journal of Geology*, 419-437.
- Villavicencio, C., Molina , A., & Fernandez, L. (2009). Estudio de la adsorción de aniones sobre zeolitas sintéticas modificadas con surfactantes. *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.*, 95-107.
- Wajima, T., Haga, M., Kuzawa, K., Ishimoto, H., Tamada, O., Ito, K., y otros. (2006). Zeolite synthesis from paper sludge ash at low temperature (90 °C) with addition of diatomite. *Journal of Hazardous Materials*, 244-252.

- Weidentharler, C., & Schmidt, W. (2000). Thermal Stability and Thermal Transformations of Co(2) or Ni(2) Exchanged Zeolites A, X, Y. *Chem Mater*, 12, 3811-3820.
- Zaarour, M., Dong, B., Naydenova, I., Retoux, R., & Mintova, S. (2013). Progress in zeolite synthesis promoters advanced applications. *Microporous and Mesoporous Materials*.
- Zhang, K., Schnoor, J., & Zeng, E. (2012). E-Waste Recycling: Where Does It Go from Here? *Environ. Sci. Technol.*, 46, 10861-10867.
- Zhang, W., Smirniotis, P., Gangoda, M., & Bose, R. (2000). Bronsted and Lewis Acid sites in Dealuminated ZSM-5 and β Zeolite characterized by NH₃-STPD, FT-IR, and MAS NMR Spectroscopy. *J. Phys Chem*, 104, 4122-4129.
- Zicovich, W., & Corma, A. (2000). Modifying the Catalytic Activity of Ti-Zeolites by Isomorphic Substitution of Si by Ge Atoms". A Periodic Quantum-Chemical Study. *J. Phys. Chem B*, 104, 4134-4140.

ANEXOS

Anexo A. Ficha de seguridad de carbonato de cadmio comercial.

| INFORMACIÓN PARA EL PERSONAL DE EMERGENCIA | | página 6 de 6 |
|---|---|--|
| <p>Nombre común: CARBONATO DE CADMIO</p> <p>Sinónimos: Monocarbonato de cadmio; otavita; Kalcit</p> <p>Número CAS: 513-78-0</p> <p>Fórmula molecular: CdCO₃</p> <p>Número Derecho a Saber: 4090</p> <p>Descripción: Polvo o cristal blanco e inodoro</p> | | |
| DATOS SOBRE LOS RIESGOS | | |
| Evaluación | Lucha contra incendios | Reactividad |
| <p>4 - Salud</p> <p>0 - Incendio</p> <p>0 - Reactividad</p> <p>Núm. DOT: UN 2570</p> <p>Núm. de Guía: 154</p> <p>Categoría de riesgo: 6.1 (tóxico)</p> | <p>Use un agente de extinción adecuado para el tipo de fuego circundante. El carbonato de cadmio no arde por sí mismo.</p> <p>AL INCENDIARSE, SE PRODUCEN GASES TÓXICOS, entre otros el óxido de cadmio.</p> <p>Use agua rociada para mantener fríos los recipientes expuestos al incendio.</p> <p>El carbonato de cadmio puede encender materiales combustibles (madera, papel y aceite).</p> | <p>El carbonato de cadmio reacciona de forma violenta con POTASIO.</p> <p>El carbonato de cadmio no es compatible con AGENTES OXIDANTES (tales como PERCLORATOS, PERÓXIDOS, PERMANGANATOS, CLORATOS, NITRATOS, CLORO, BROMO y FLÚOR).</p> <p>El polvo de cadmio puede presentar riesgo de incendio o explosión cuando se expone a CALOR; LLAMAS; AZUFRE; SELENIO; TELURIO; AMONÍACO; y METALES (tales como ZINC y MAGNESIO).</p> |
| FUGAS Y DERRAMES | PROPIEDADES FÍSICAS | |
| <p>Distancia de aislamiento:</p> <p>Derrame pequeño: 25 metros (75 pies)</p> <p>Incendio: 800 metros (0.5 milla)</p> <p>Humedezca el material derramado primero o utilice una aspiradora con filtro HEPA para la limpieza.</p> <p>Reúna el material pulverizado de la manera más conveniente y segura y deposite en recipientes herméticos.</p> <p>NO permita que entre en la red de alcantarillado.</p> <p>Puede ser perjudicial para el medio ambiente.</p> | <p>Umbral de olor: Inodoro</p> <p>Punto de inflamación: No inflamable; el polvo puede explotar</p> <p>Densidad relativa: 4.26 (agua = 1)</p> <p>Solubilidad en agua: Insoluble</p> <p>Punto de fusión: Se descompone</p> <p>Peso molecular: 172.4</p> | |
| LÍMITES DE EXPOSICIÓN | EQUIPO DE PROTECCIÓN | |
| <p>OSHA: 0.005 mg/m³, TWA 8 h</p> <p>NIOSH: Mínima concentración posible</p> <p>ACGIH: 0.01 mg/m³, TWA 8 h (partículas totales)</p> <p>0.002 mg/m³, TWA 8 h (fracción respirable)</p> <p>IDLH: 9 mg/m³</p> <p>(Todo lo anterior es de cadmio)</p> | <p>Guantes: Nitrilo y neopreno</p> <p>Overol (mono): DuPont Tyvek®</p> <p>Respiración: >0.005 mg/m³ - equipo de protección purificador de aire con filtros de alta eficacia</p> <p>>0.05 mg/m³ - suministrador de aire</p> | |
| EFECTOS SOBRE LA SALUD | PRIMEROS AUXILIOS Y DESCONTAMINACIÓN | |
| <p>Ojos: Irritación</p> <p>Piel: Irritación</p> <p>Inhalación: Irritación de la nariz, la garganta y el pulmón con tos o falta de aire</p> <p>Náusea, vómitos, dolor de cabeza, fiebre, escalofríos, dolores y opresión en el pecho</p> <p>Crónicos: El cadmio y los compuestos de cadmio causan cáncer de pulmón y próstata en humanos</p> | <p>Retire a la víctima del lugar de exposición.</p> <p>Enjuague los ojos con abundante agua por un mínimo de 15 minutos.</p> <p>Retire las lentes de contacto, si las usa.</p> <p>Quite la ropa contaminada y lave la piel contaminada con agua y jabón.</p> <p>Si se ha detenido la respiración, inicie la respiración artificial y, en caso necesario, la reanimación cardiopulmonar.</p> <p>Traslade a la víctima a un centro de atención médica.</p> <p>Se recomienda observación médica ya que los síntomas pueden tardar en aparecer.</p> | |

Anexo B. Comprobante de participación en el congreso XXII International Materials Research Congress, 2013.



SOCIEDAD MEXICANA DE MATERIALES, A.C.

Mexico DF, May 20th, 2013

Andrea Aparicio
Universidad Industrial de Santander

I am pleased to inform you that your contribution "SUPERSATURATION STUDY OF SILICON AND ALUMINUM IN FAUJASITE-X TYPE SYNTHESIS FROM POST-CONSUMER ALUMINUM AND ASHES FUZZ OF RICE " by *Andrea Aparicio, José Henao, José Quintana,* has been accepted to be presented in the symposium 4C, *Functional Solid State Materials: Synthesis, Characterization, Theory, and Structure-Property Relationships* at the XXII International Materials Research Congress, to be held in Cancun in August 11 - 15, 2013.

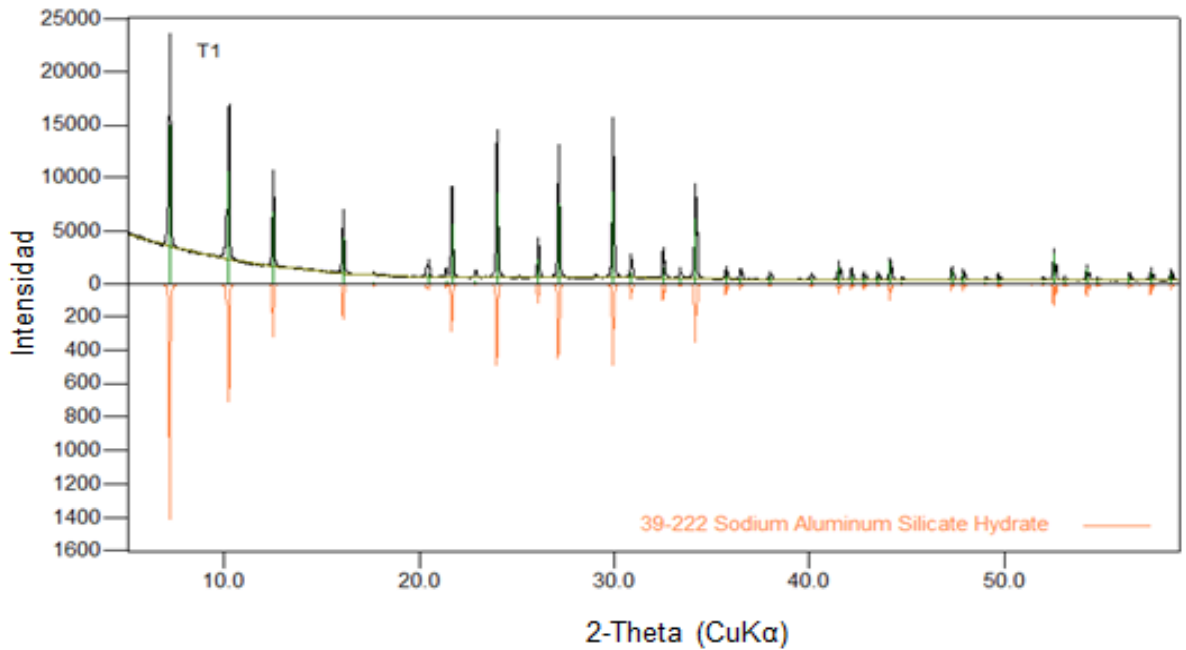
The presentation has been accepted in the **Poster Presentation** modality. Remember that in order that your abstract is included in the program book you must preregister before June 28th, 2013.

Organizer of the Simposium

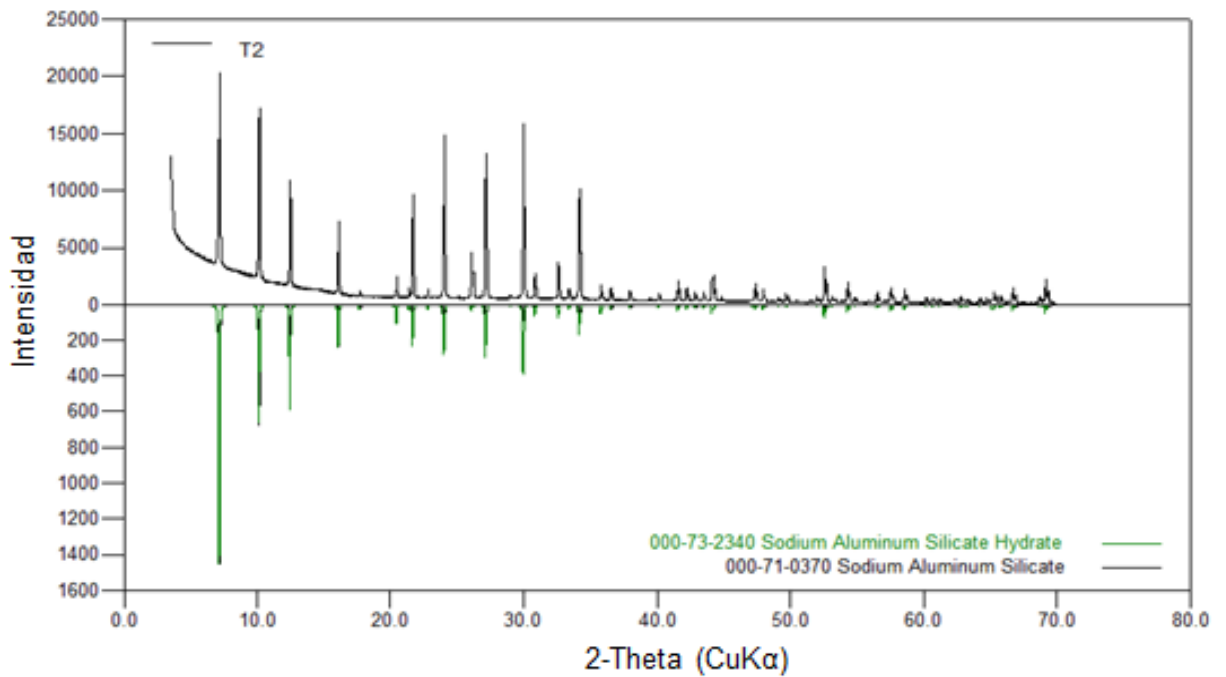
"Functional Solid State Materials: Synthesis, Characterization, Theory, and Structure-Property Relationships"

Anexo C. Análisis cualitativos de los perfiles de difracción obtenidos del estudio de la variación en la relación Si/Al.

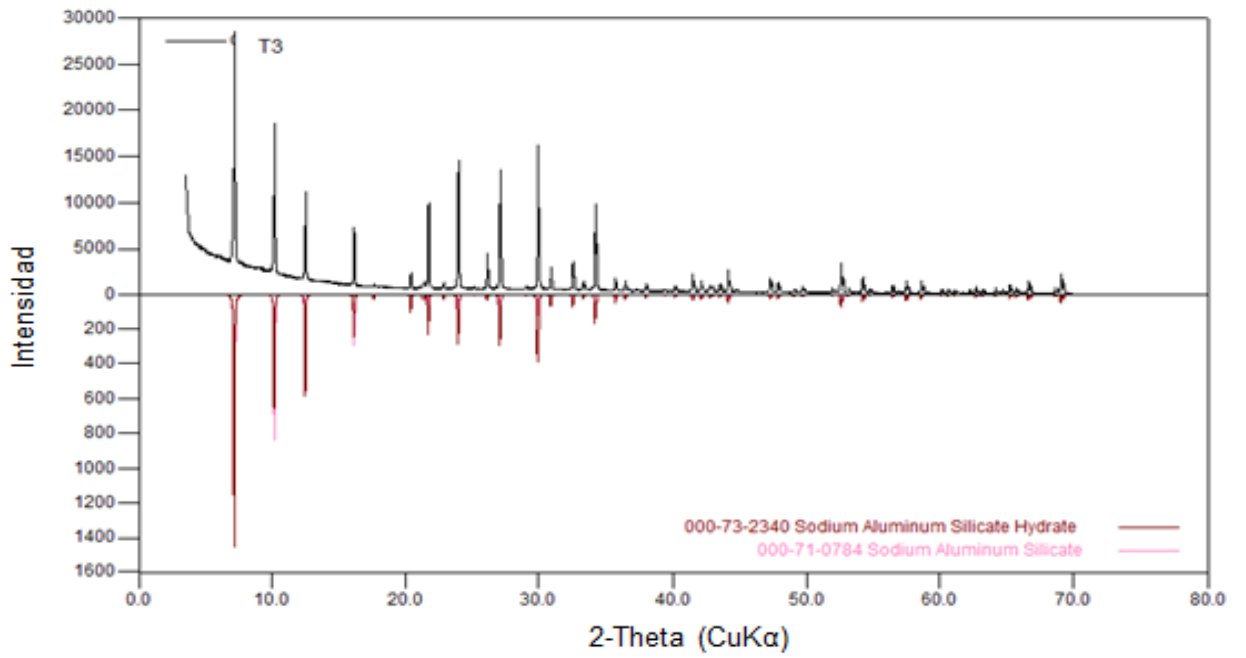
T1:



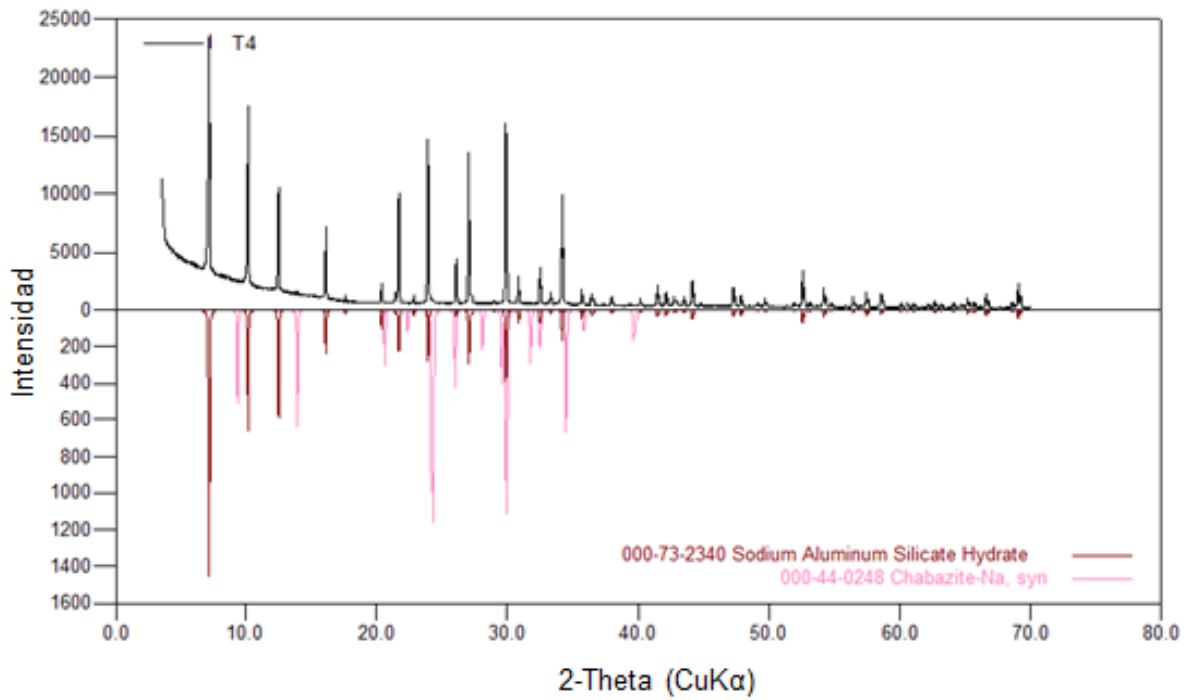
T2:



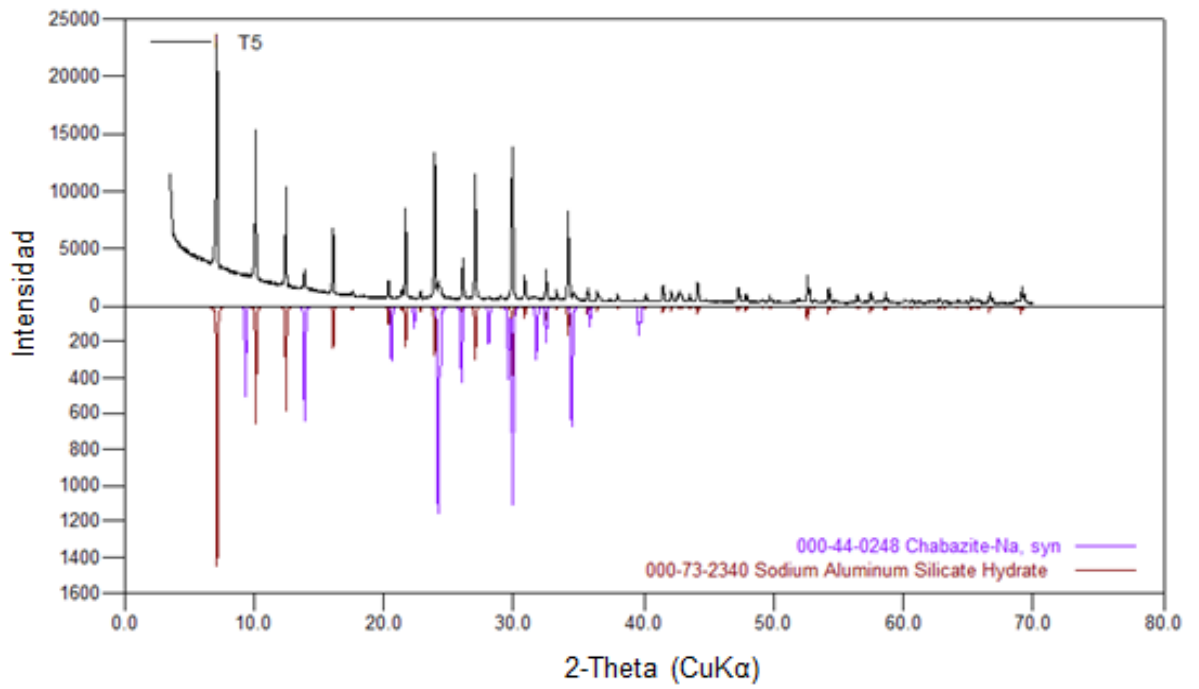
T3:



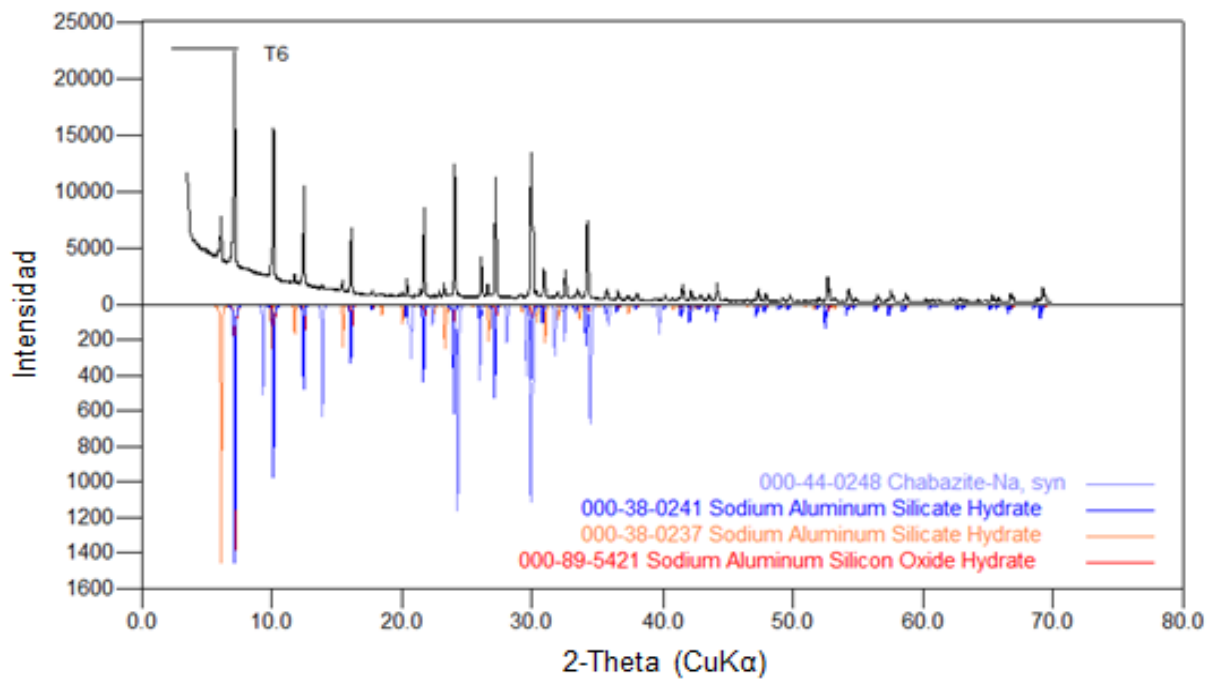
T4:



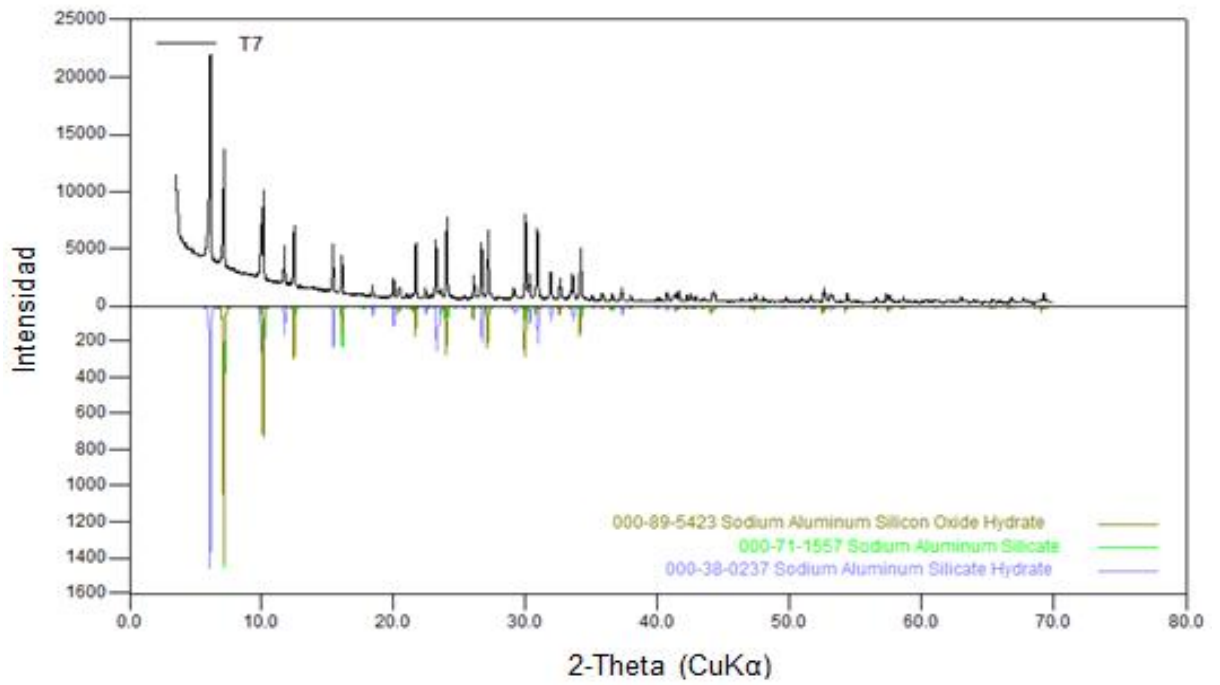
T5:



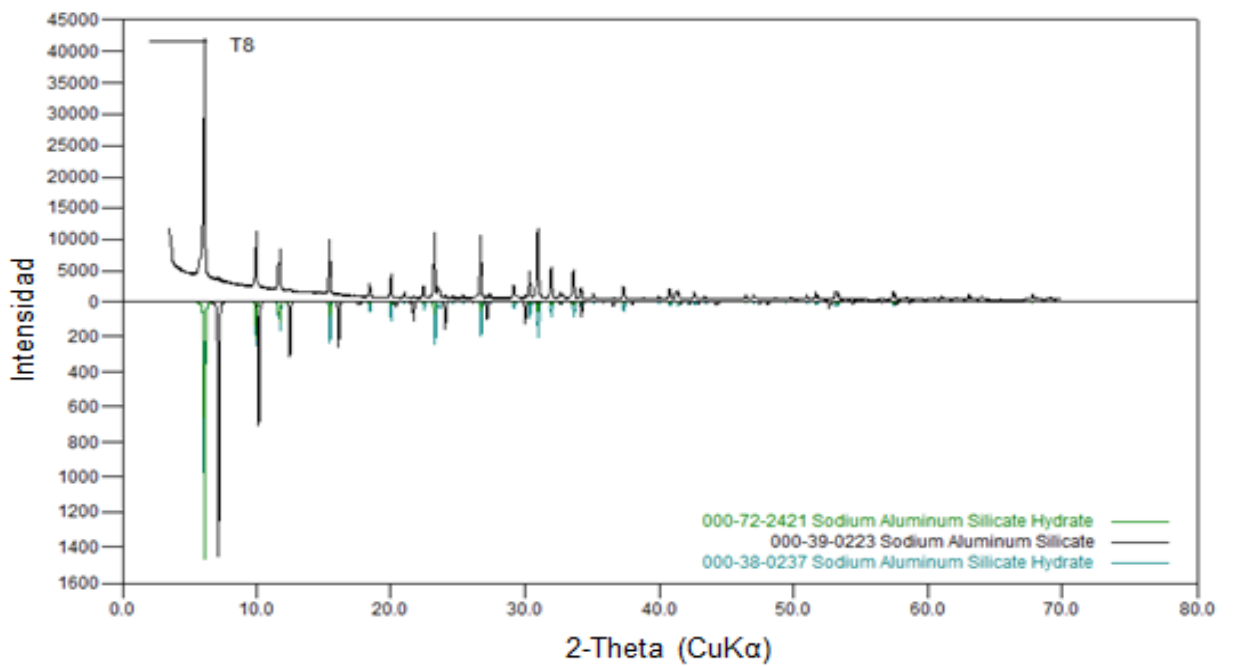
T6:



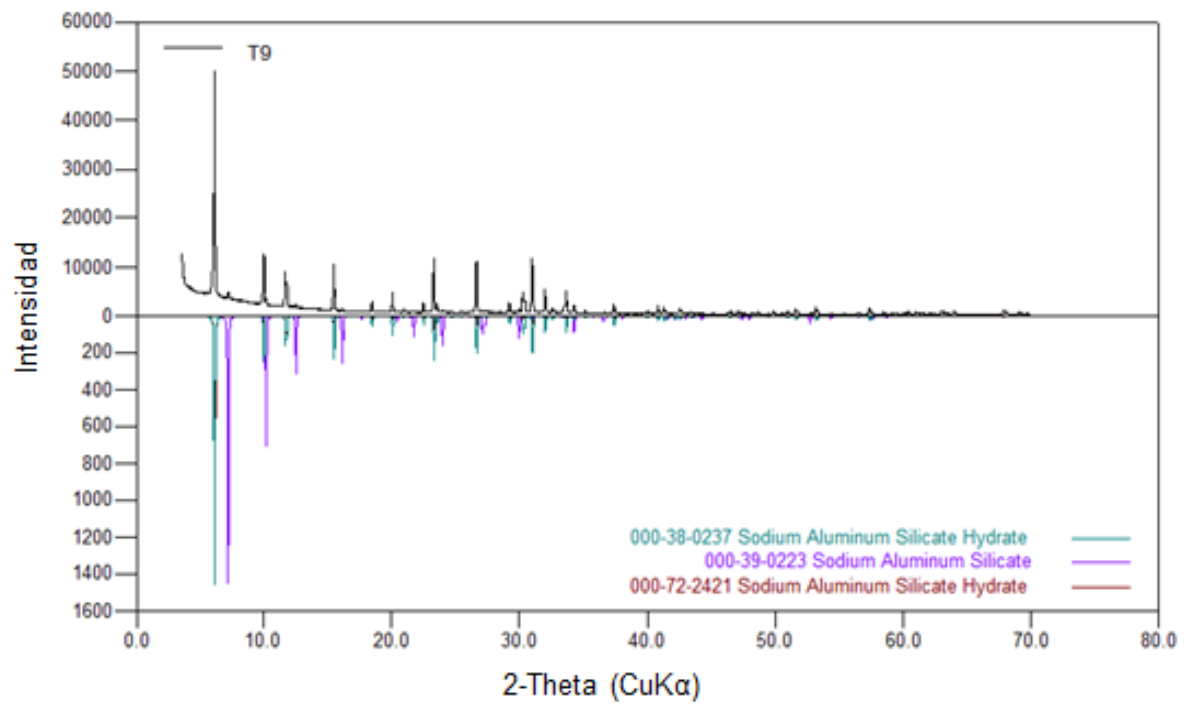
T7:



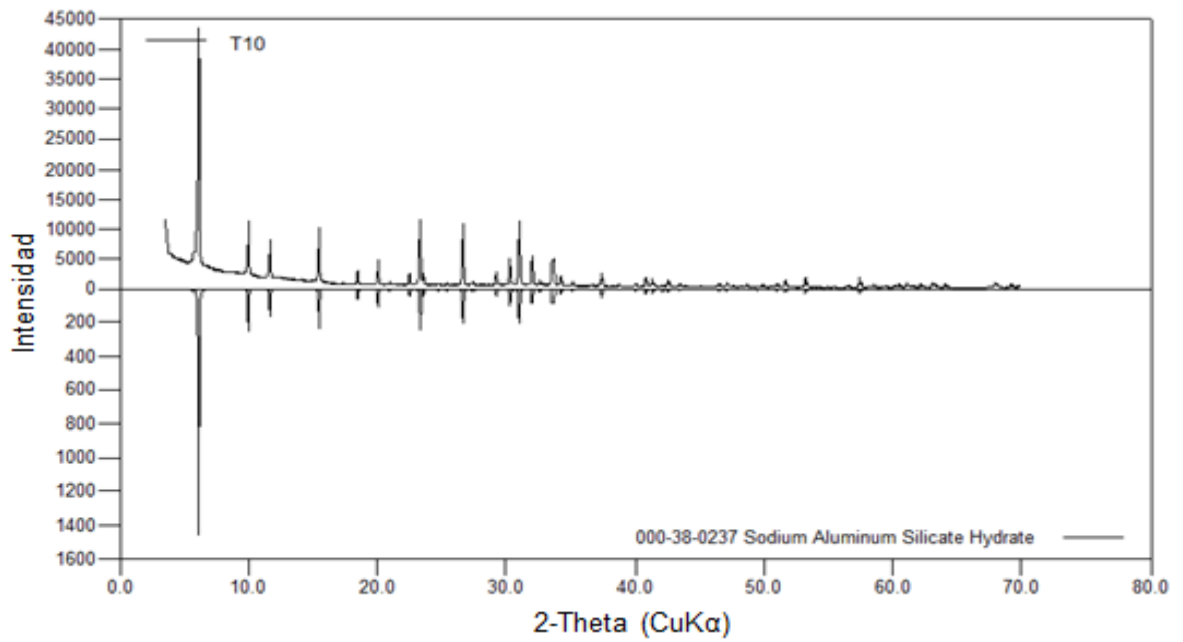
T8:



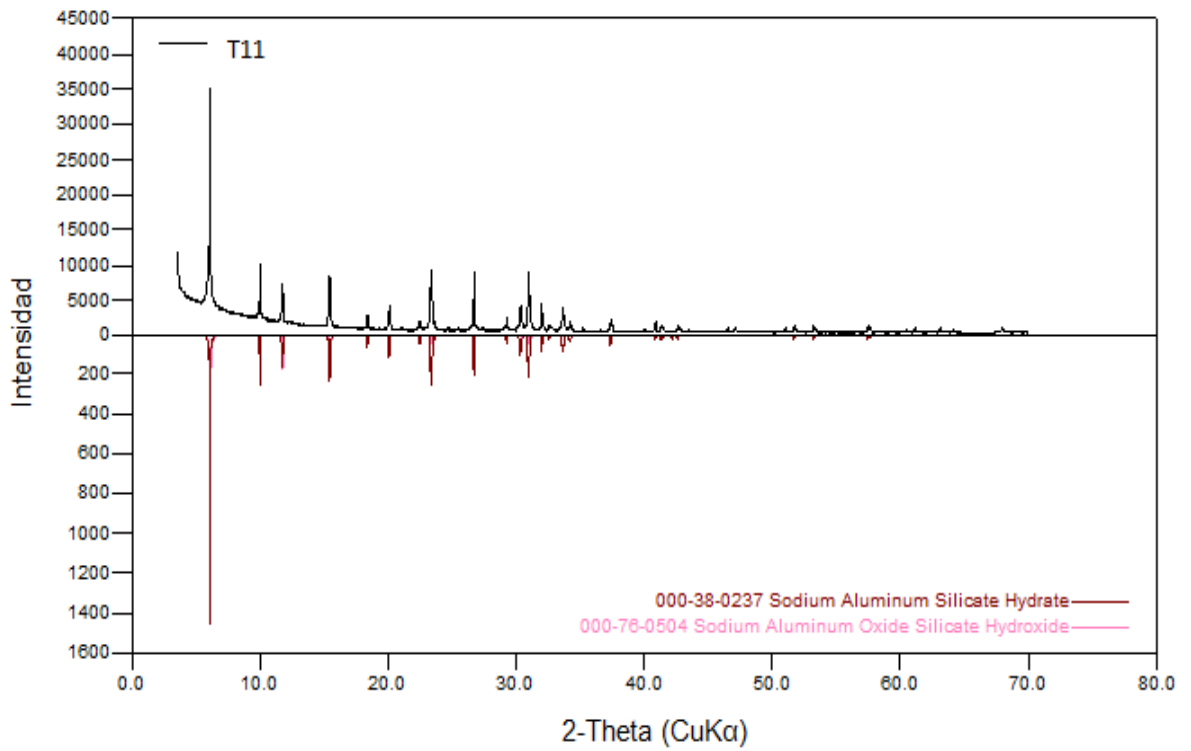
T9:



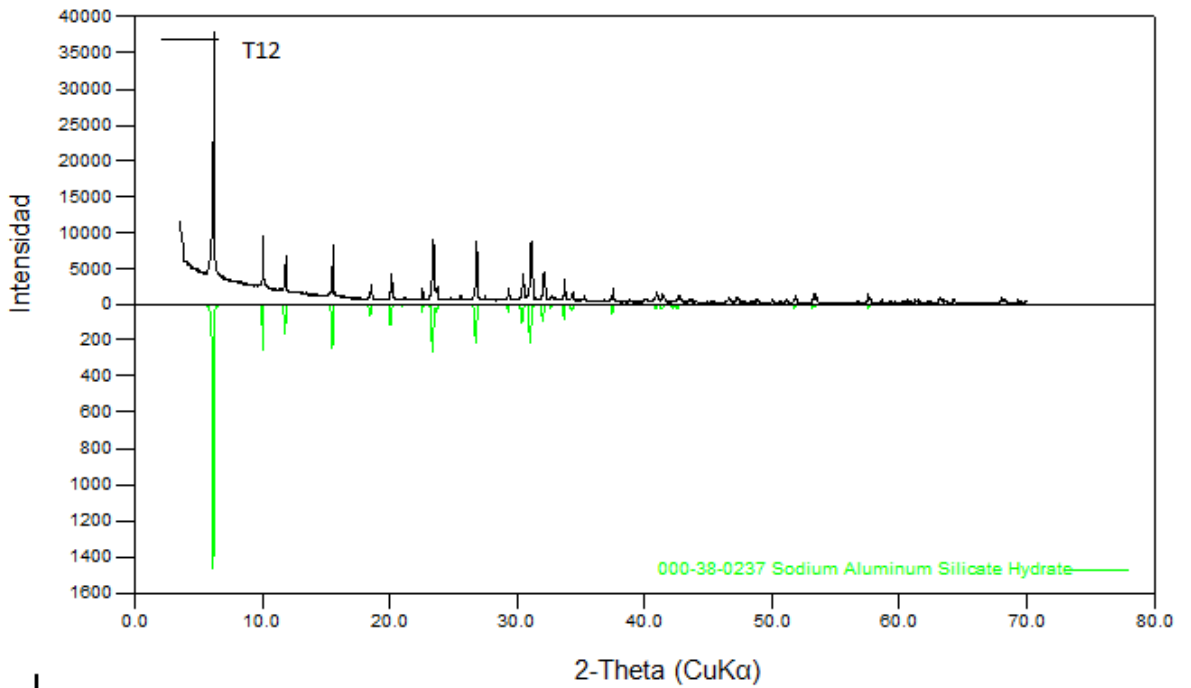
T10:



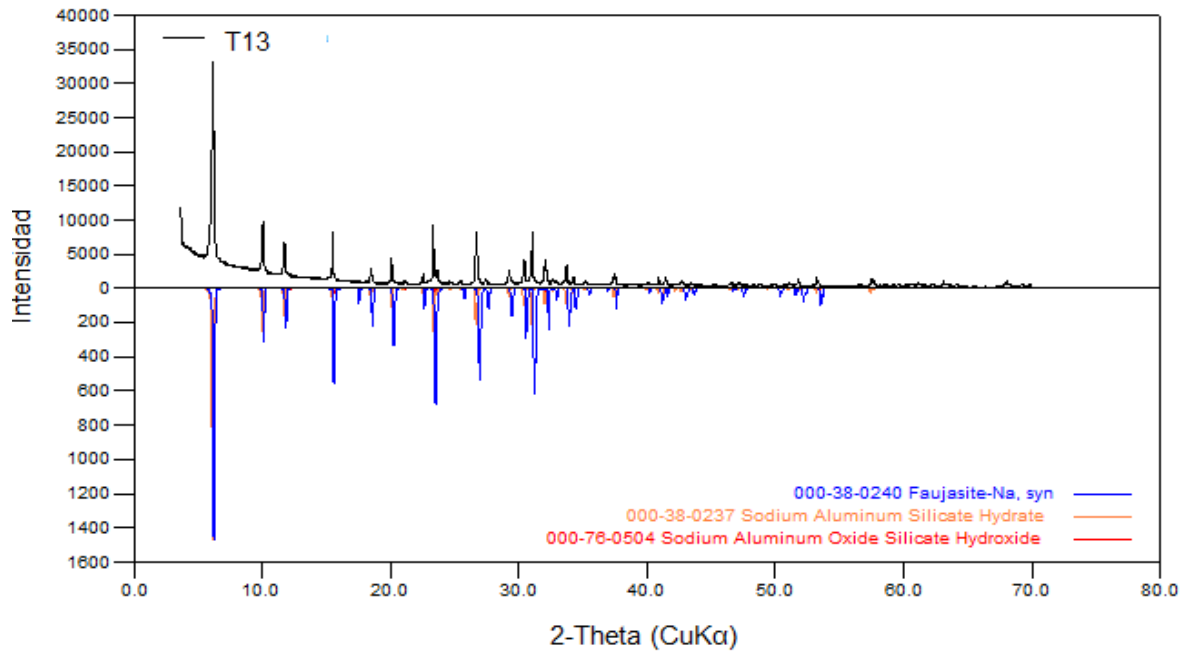
T11:



T12:

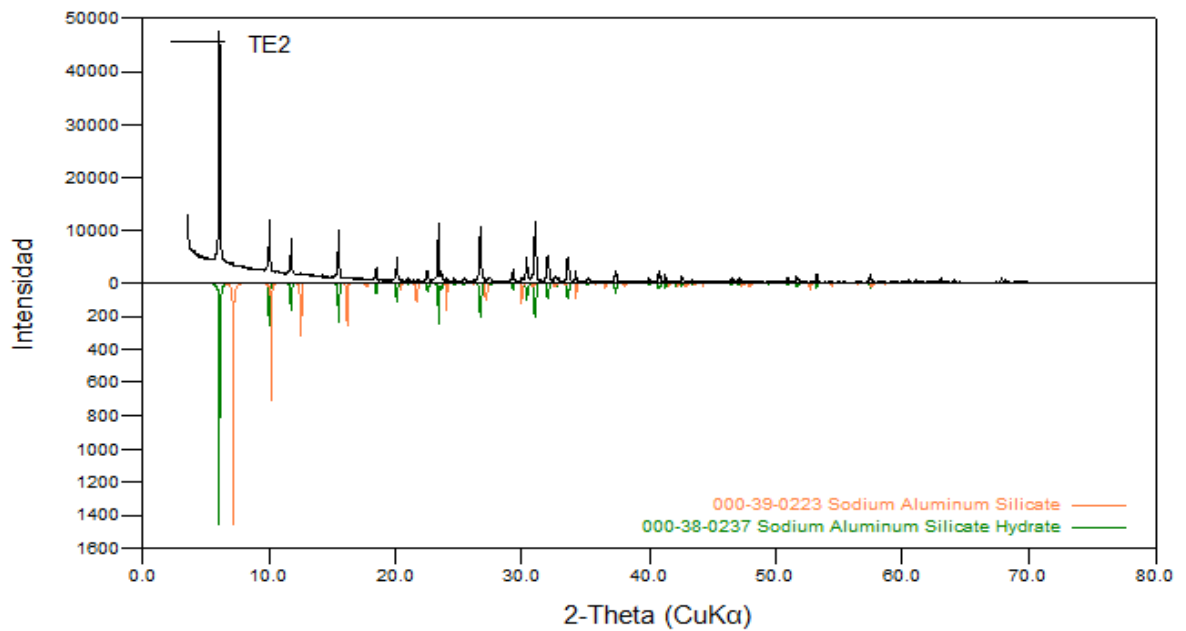


T13:

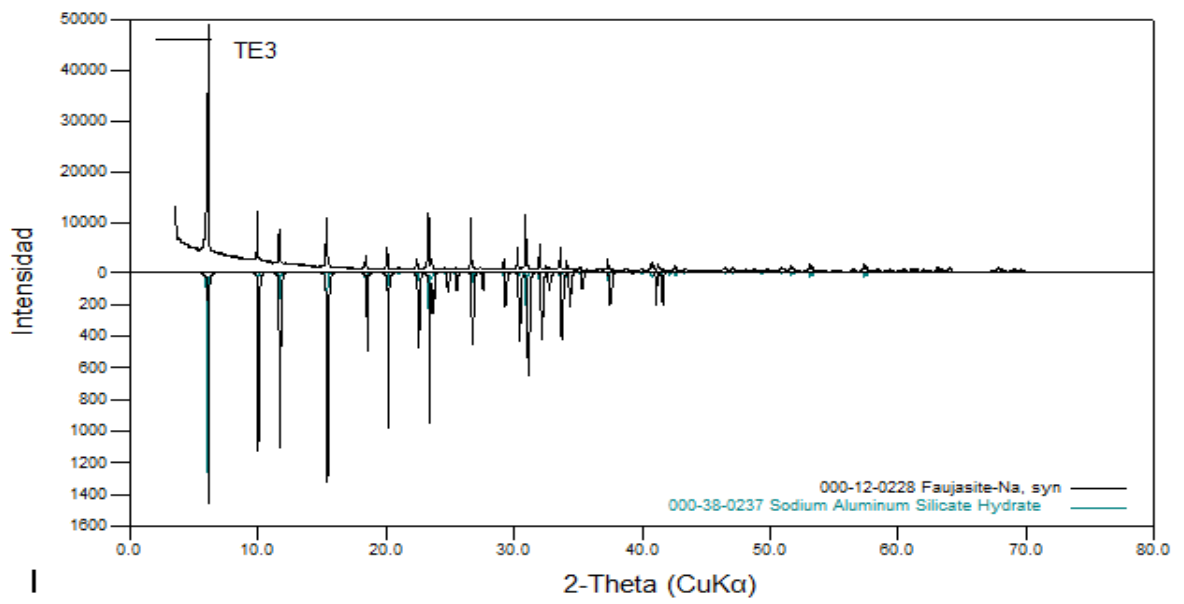


Anexo D. Análisis cualitativos de los perfiles de difracción obtenidos de la variación en el tiempo de envejecimientos correspondientes a los sólidos TE2-TE5.

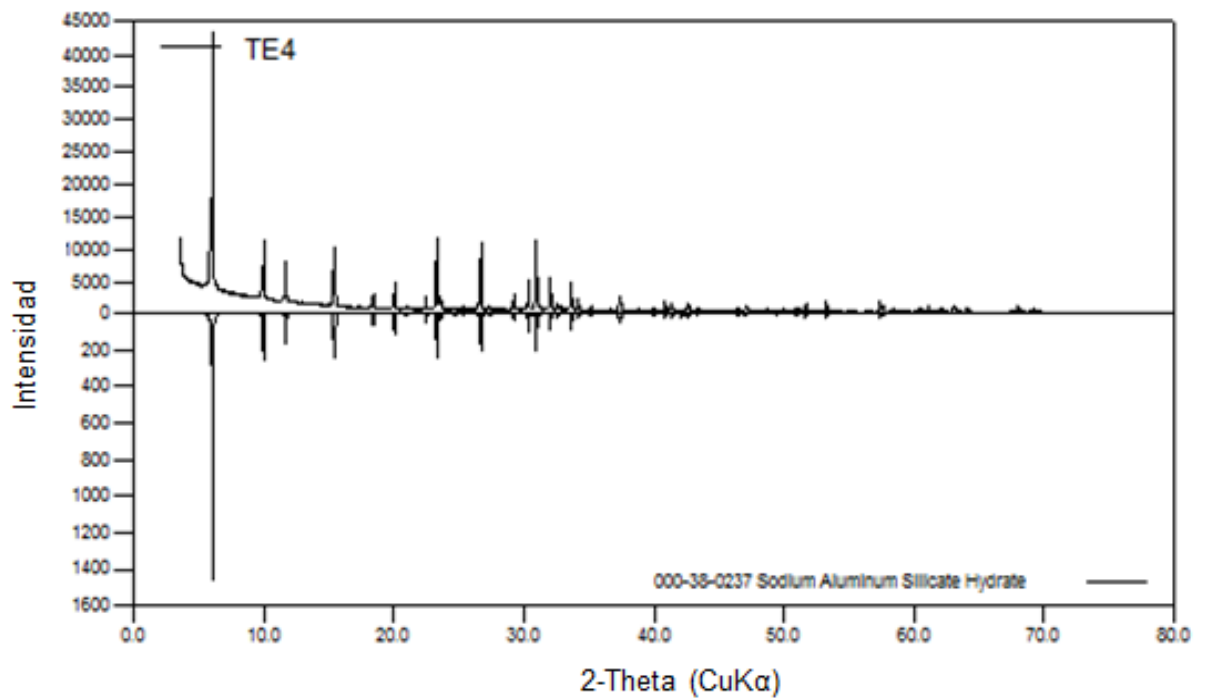
TE2:



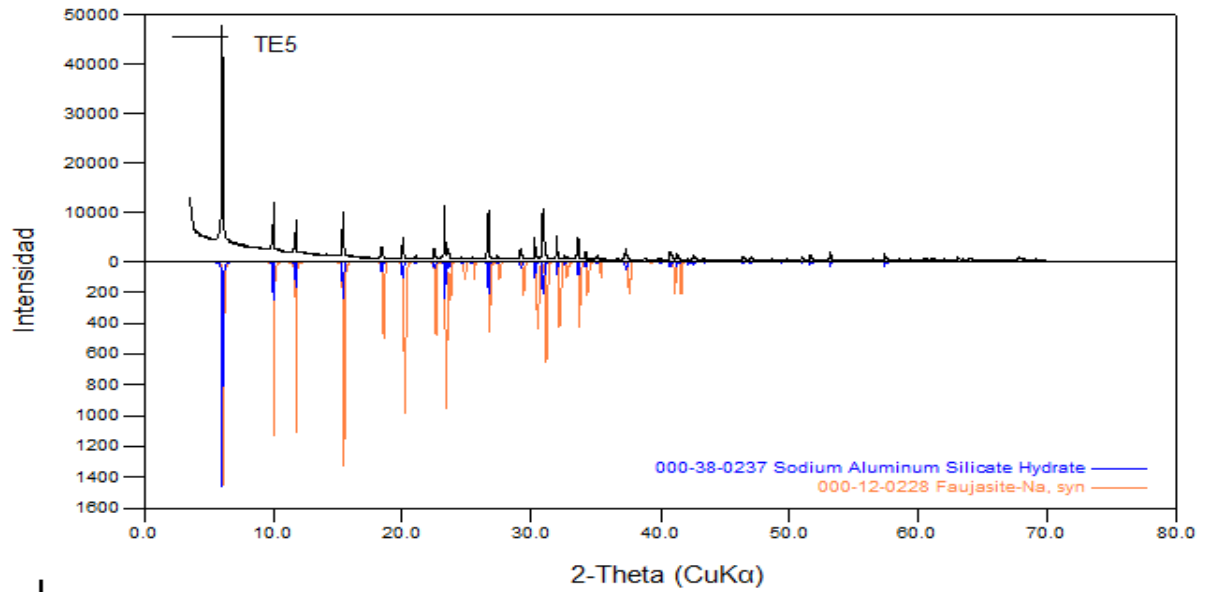
TE3:



TE4:

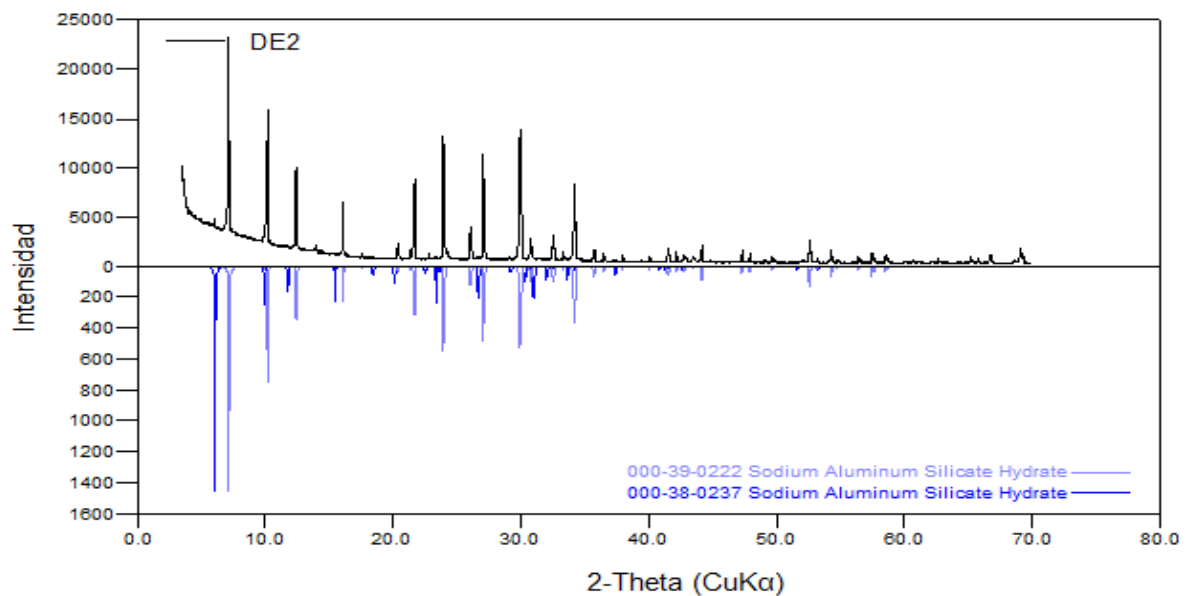


TE5:

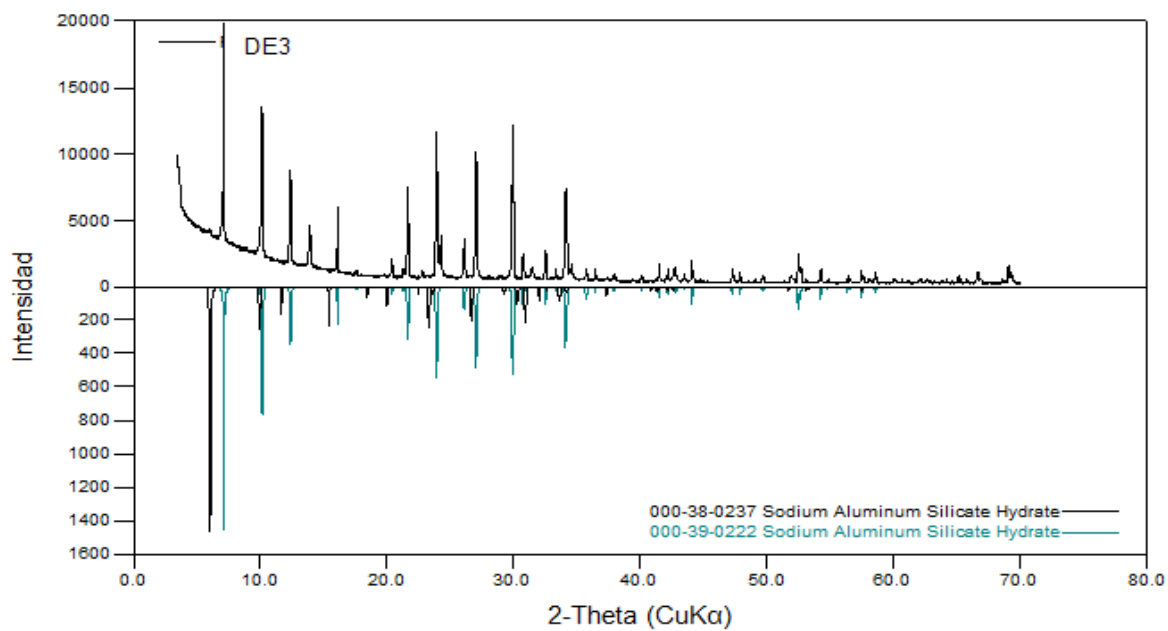


Anexo E. Análisis cualitativos de los perfiles de difracción de la serie con relación Si/Al 1,2, maduración 24h y variación en los tiempos de envejecimiento con los sólidos respectivos DE2-DE4.

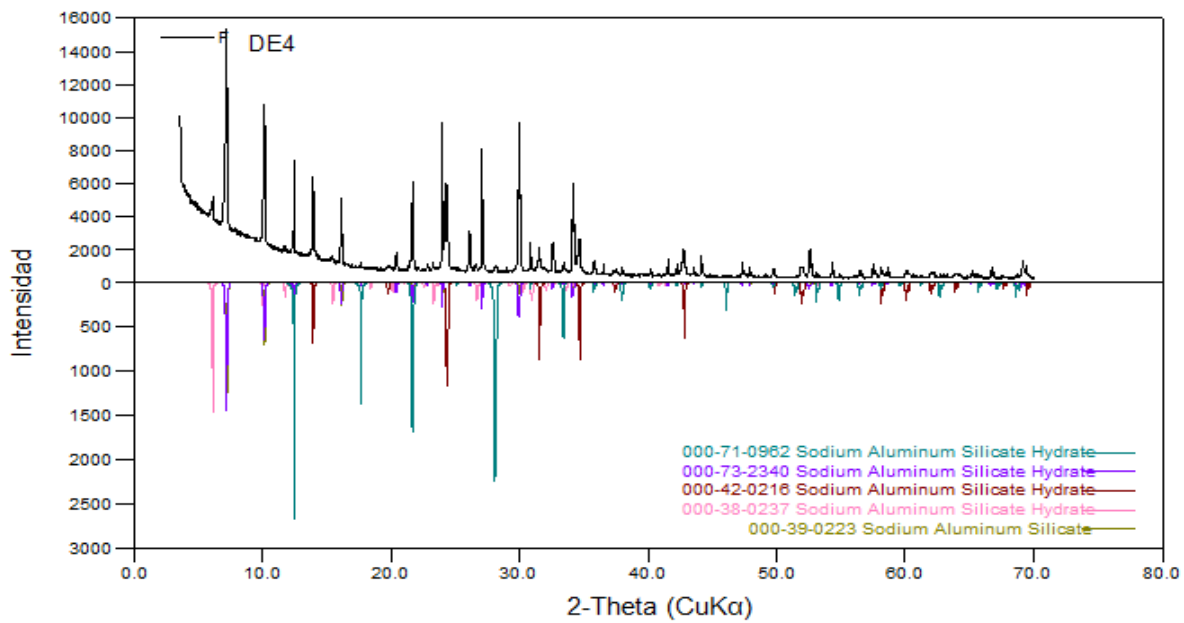
DE2:



DE3:

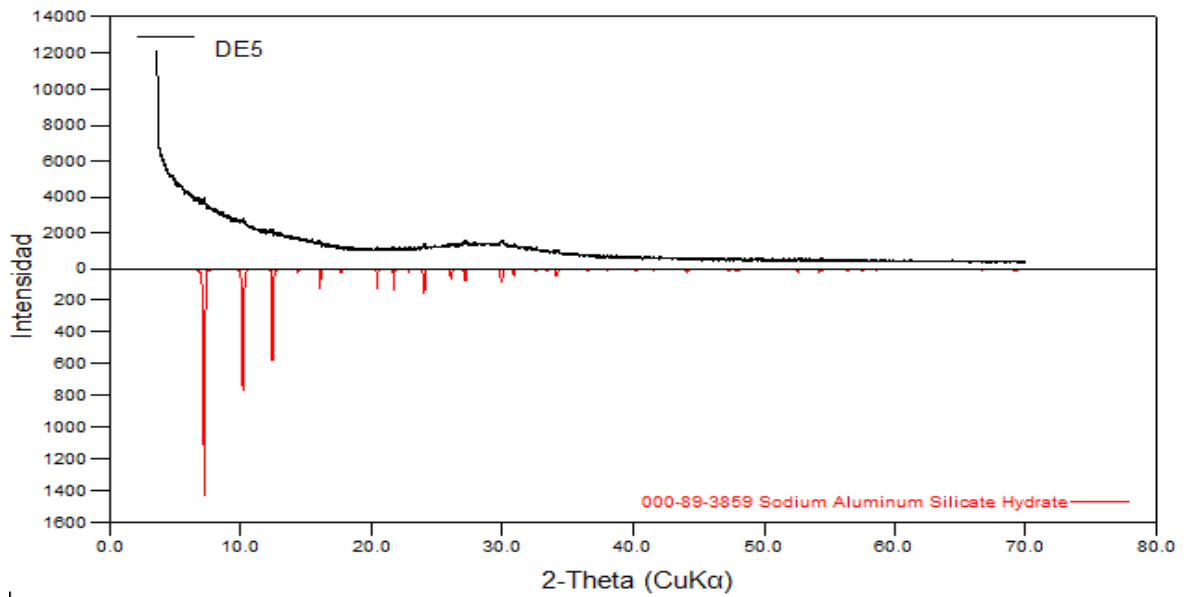


DE4:

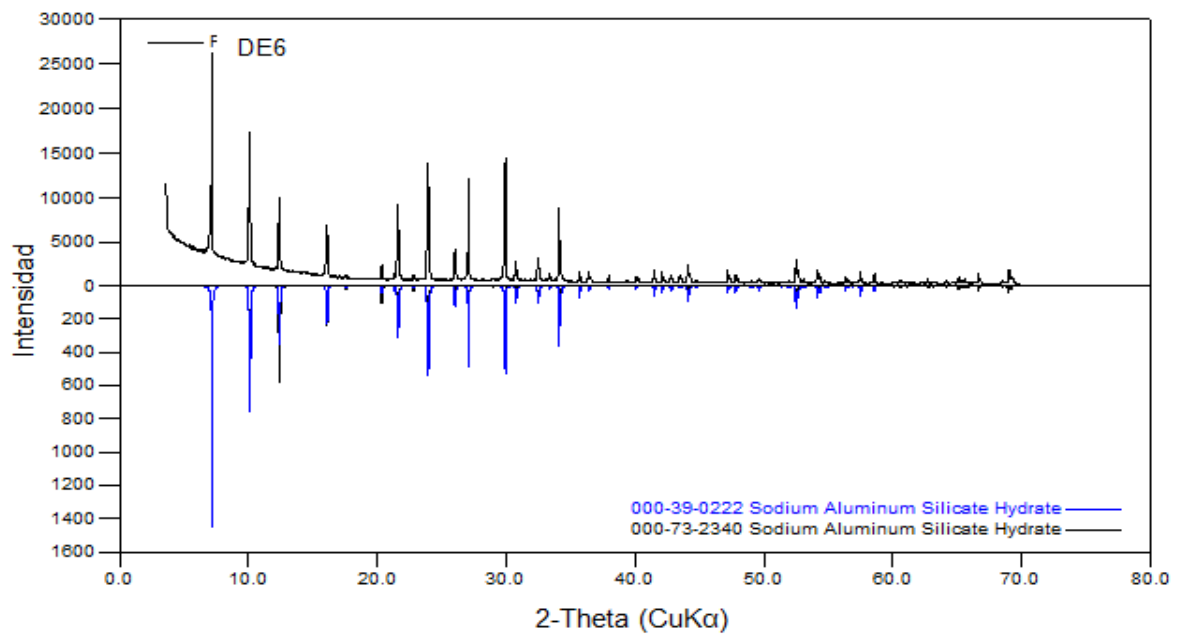


Anexo F. Análisis cualitativos de los perfiles de difracción de la serie con relación Si/Al 2,4 maduración 120h y variación en los tiempos de envejecimiento con los sólidos respectivos DE5-DE8.

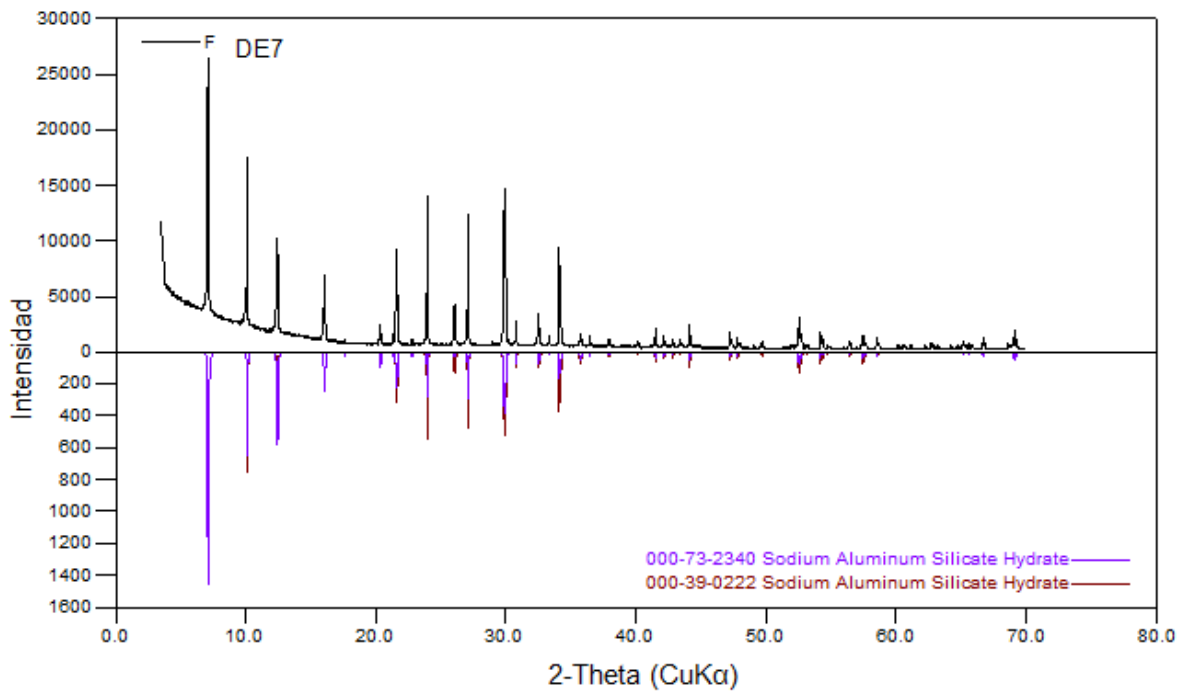
DE5:



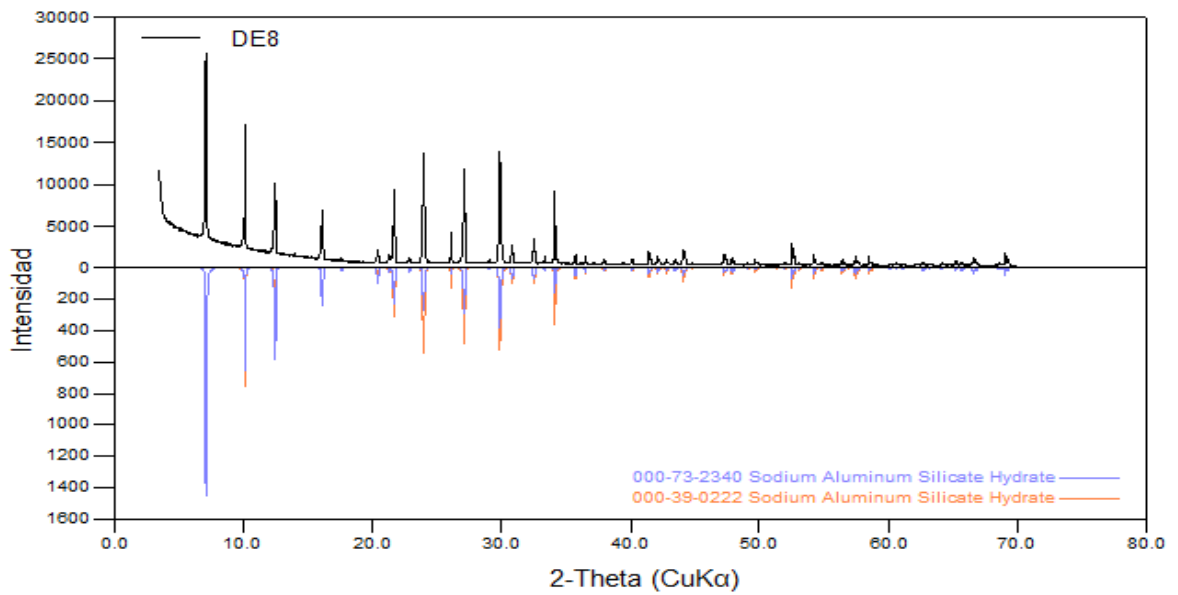
DE6:



DE7:

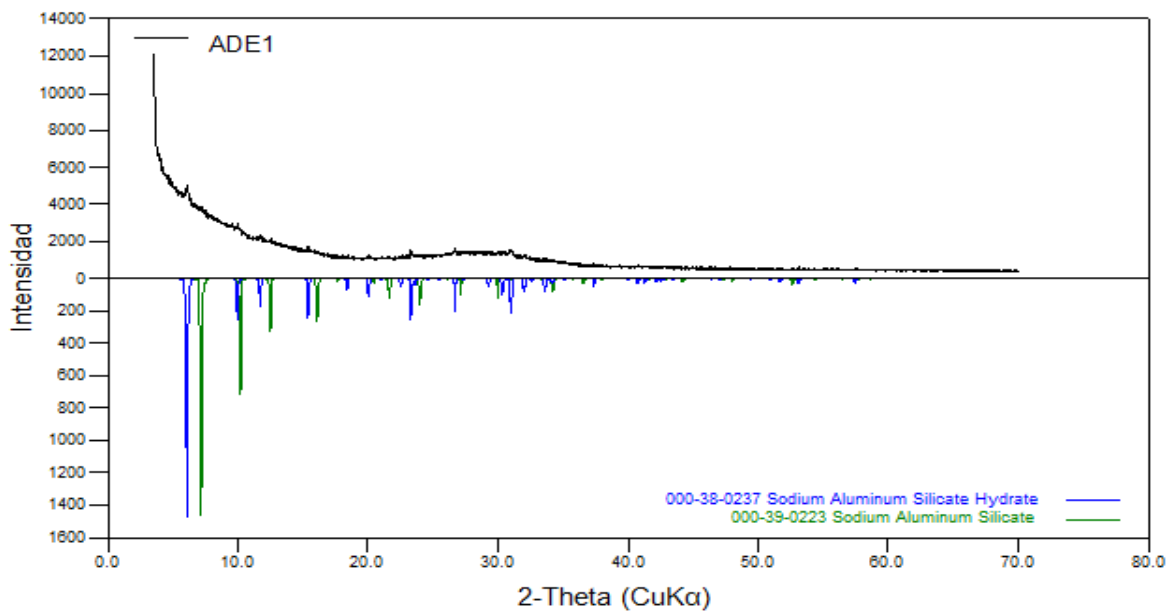


DE8:

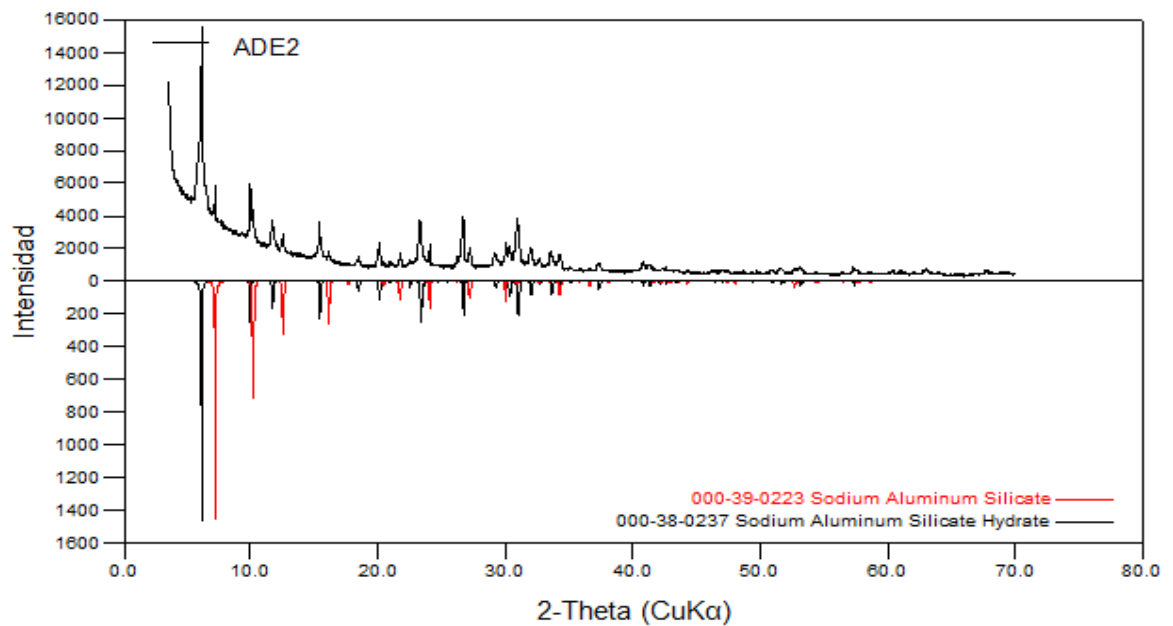


Anexo G. Análisis cualitativos de los perfiles de difracción de la serie con relación Si/Al 1,2 maduración 24h y variación en los tiempos de envejecimiento con los sólidos respectivos ADE1-ADE4.

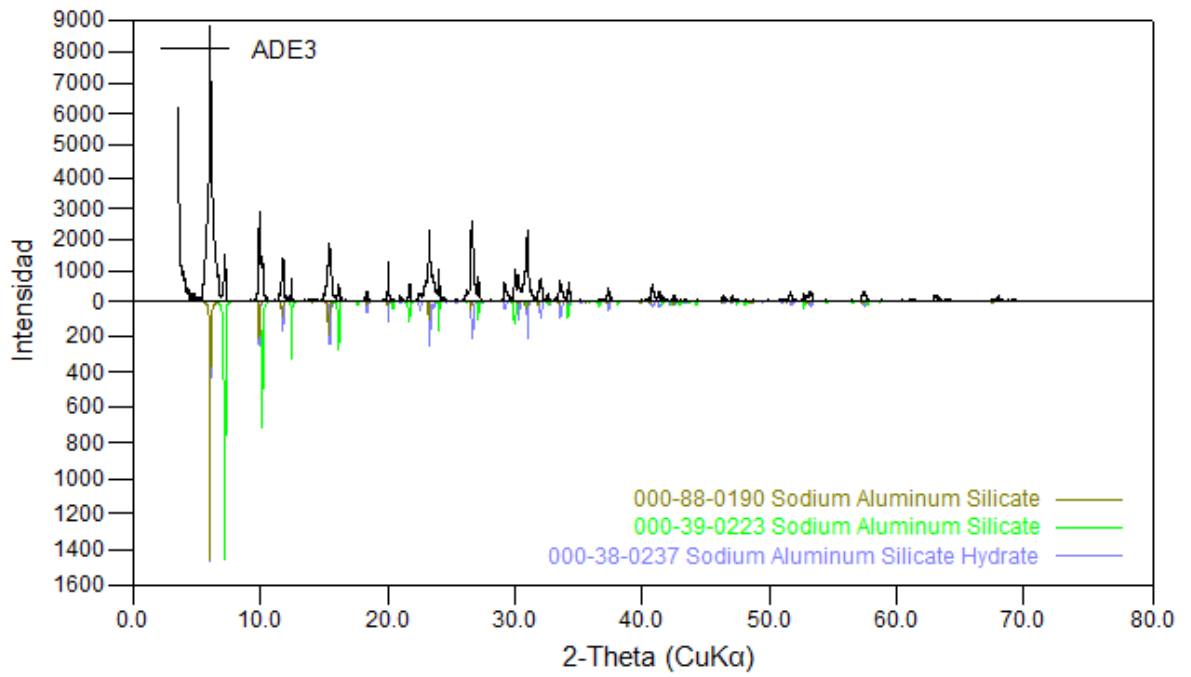
ADE1:



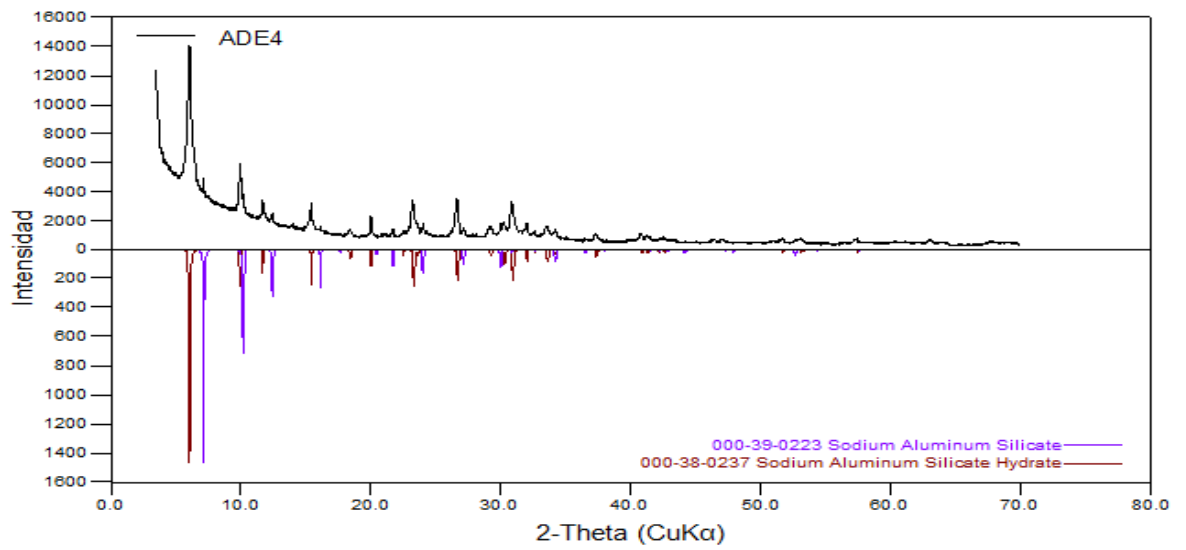
ADE2:



ADE3:

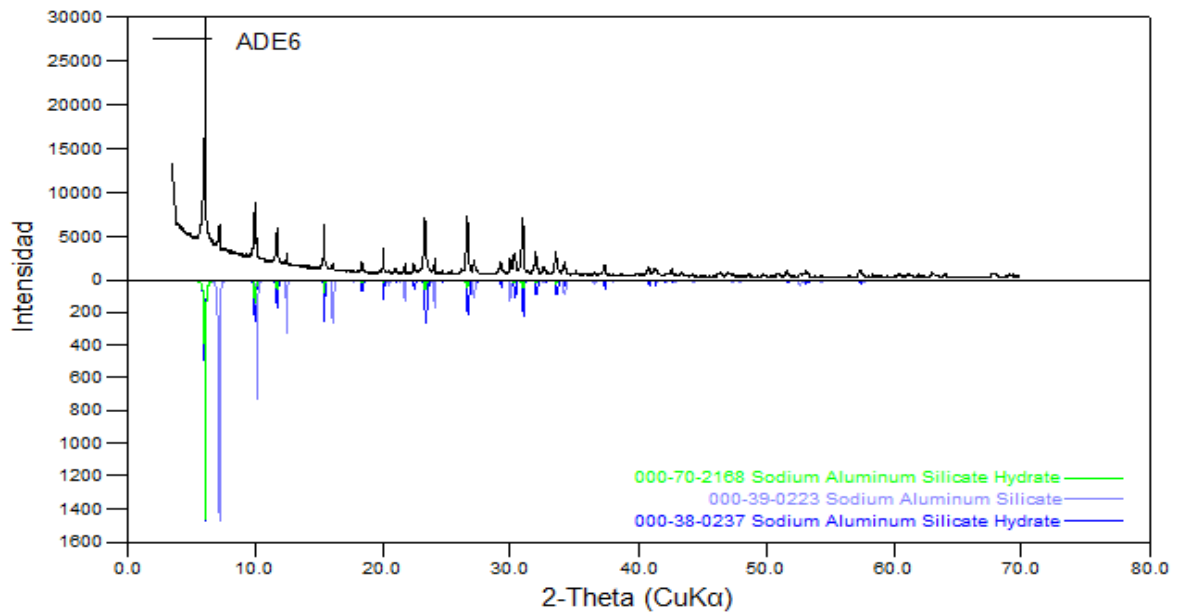


ADE4:

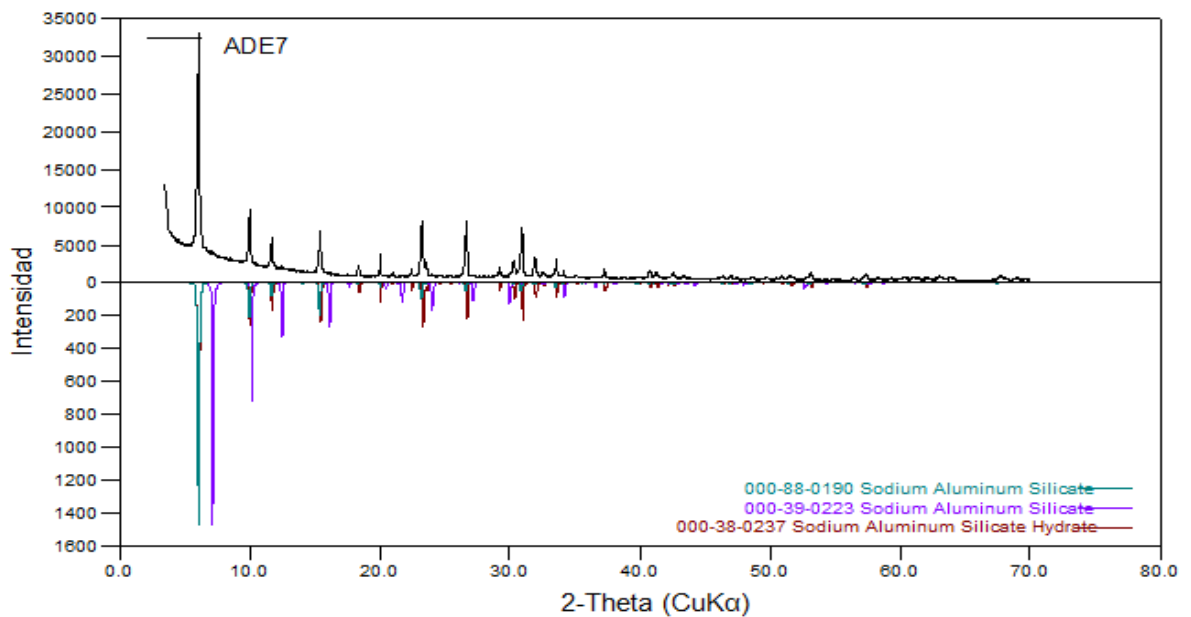


Anexo H. Análisis cualitativos de los perfiles de difracción de la serie con relación Si/Al 2,4 maduración 48h y variación en los tiempos de envejecimiento con los sólidos respectivos ADE6-ADE8.

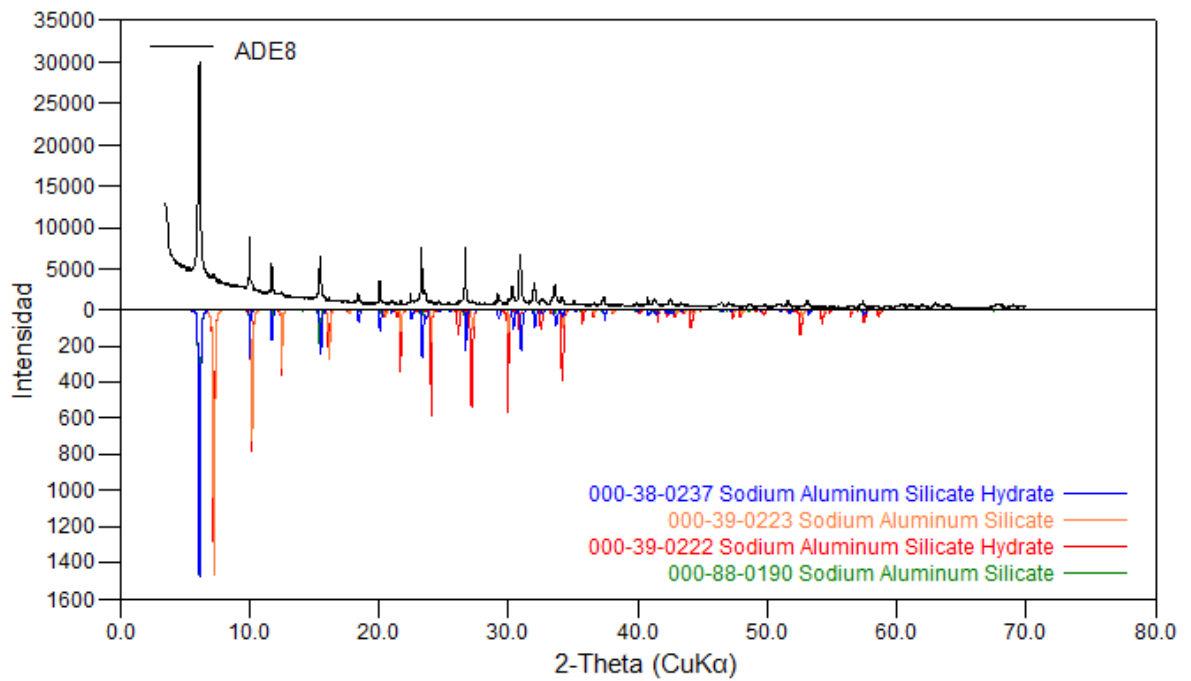
ADE6:



ADE7:

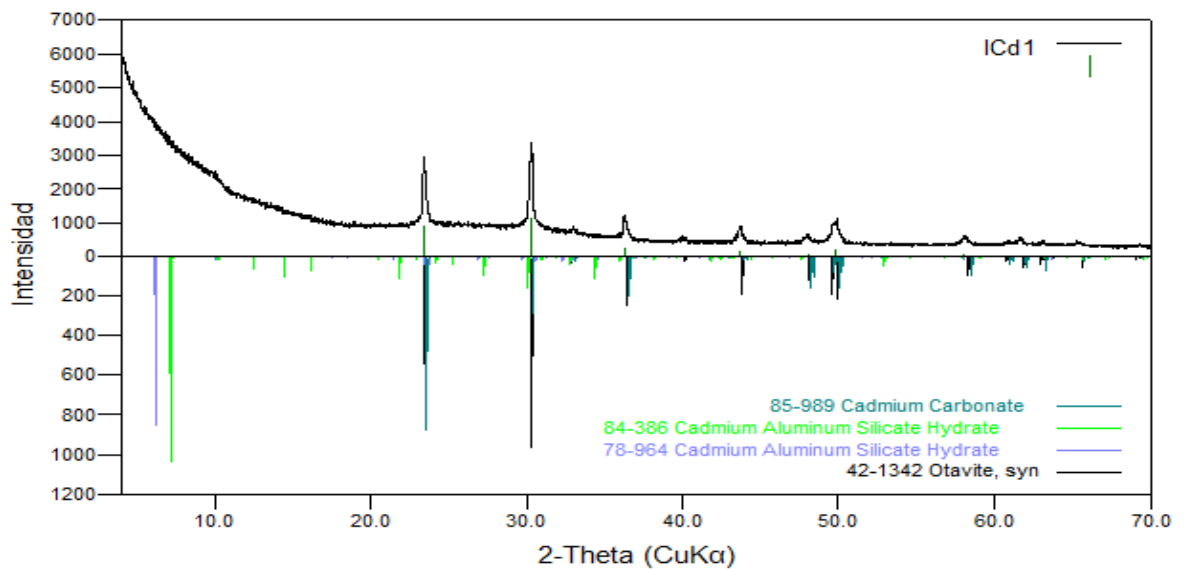


ADE8:

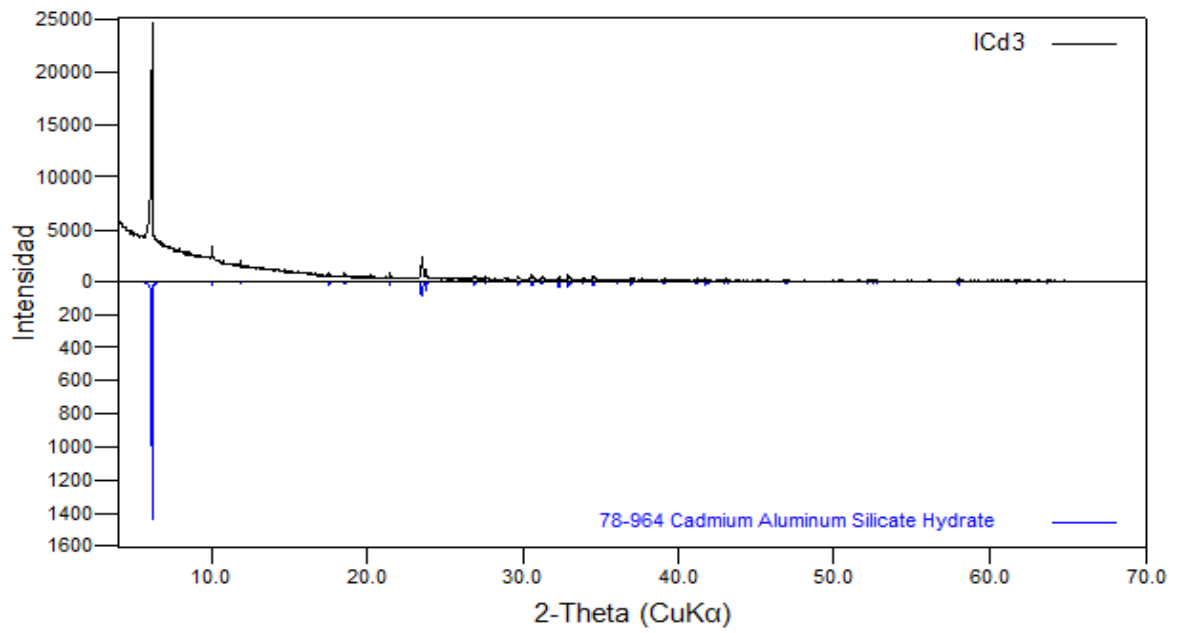


Anexo I. Análisis cualitativos de los perfiles de difracción luego del intercambio iónico de la serie del tamo a los sólidos ICd1, ICd3, ICd4, ICd5.

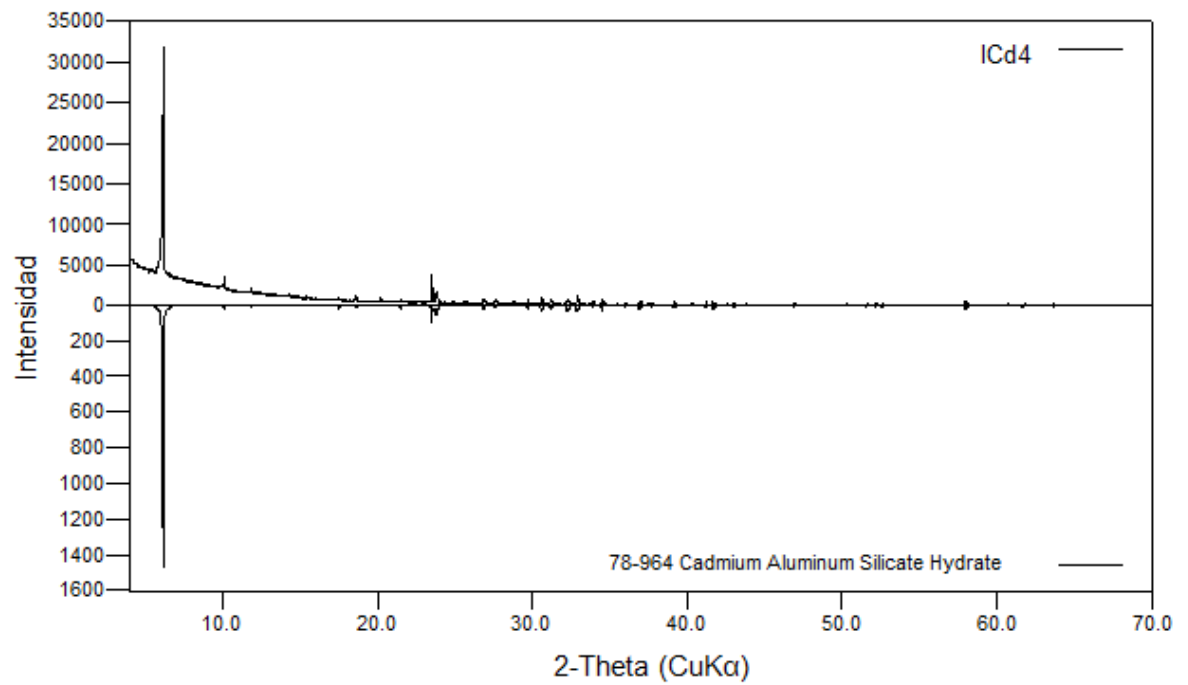
ICd1:



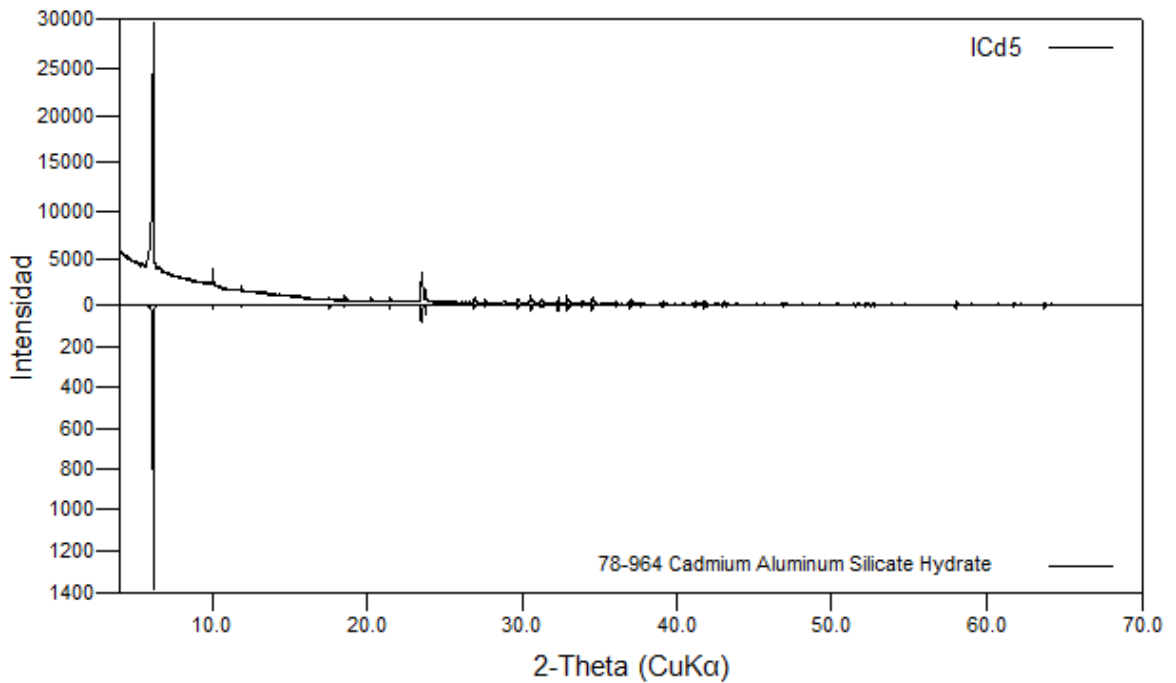
ICd3:



ICd4:

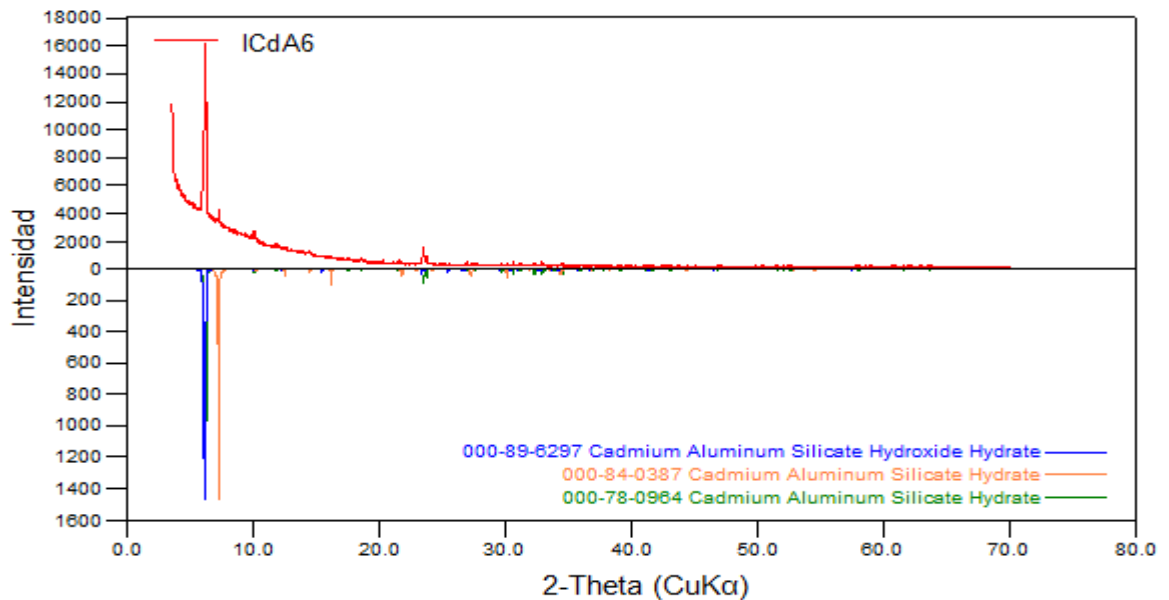


ICd5:

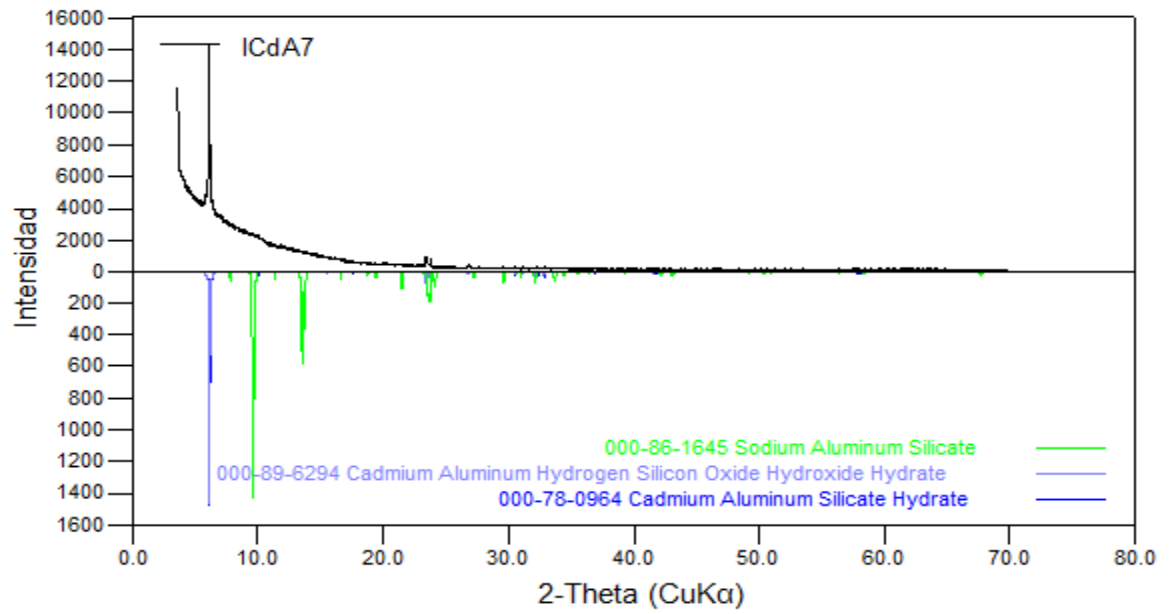


Anexo J. Análisis cualitativos del intercambio iónico de la serie del tamo con los sólidos ICdA6, ICdA7, ICdA8.

ICdA6:



ICdA7:



ICdA8:

