

**SÍNTESIS DE ZEOLITAS TIPO Na-P A PARTIR DE SÍLICE GEL POST-  
CONSUMO Y PAPEL ALUMINIO DE DESECHO COMERCIAL. ESTUDIO DE SU  
ACTIVIDAD COMO INTERCAMBIADOR IÓNICO Y FIJADOR DE AMONIO.**

**ALVARO ANDRES AMAYA VESGA**

Trabajo de grado para optar por el título de

Químico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2014**

**SÍNTESIS DE ZEOLITAS TIPO Na-P A PARTIR DE SÍLICE GEL POST-  
CONSUMO Y PAPEL ALUMINIO DE DESECHO COMERCIAL. ESTUDIO DE SU  
ACTIVIDAD COMO INTERCAMBIADOR IÓNICO Y FIJADOR DE AMONIO.**

**ALVARO ANDRES AMAYA VESGA**

Trabajo de grado para optar por el título de

Químico

**Director:**

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

**Codirectores:**

**JOSE HERNANDO QUINTANA MENDOZA, Qco.**

**ANDREA PAOLA APARICIO SÁNCHEZ, Qca.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2014**

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	14
<b>1. MARCO TEÓRICO</b> .....	14
1.1 ZEOLITAS .....	14
1.2 ZEOLITA NA-P .....	17
<b>2. MARCO DE ANTECEDENTES</b> .....	20
<b>3. HIPÓTESIS</b> .....	24
<b>4. OBJETIVOS</b> .....	24
4.1 OBJETIVO GENERAL .....	24
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
<b>5. METODOLOGÍA</b> .....	25
5.1 EQUIPOS, REACTIVOS Y SOFTWARE DE ANÁLISIS.....	26
5.1.1 Equipos.....	26
5.1.2 Reactivos .....	26
5.1.3 Software .....	27
5.2 ETAPA 1: PURIFICACIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y FORMACIÓN DE PRECURSORES .....	27
5.2.1 Purificación de las materias primas.....	27
5.2.2 Obtención de precursores.....	28
5.3 ETAPA 2: SÍNTESIS.....	29
5.3.1 Procedimiento de síntesis.....	29

5.3.2 Procedimiento de síntesis hidrotérmica por adición .....	30
5.4 ETAPA 3: ESTUDIO DE TERMO-DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	30
5.5 ETAPA 4. INTERCAMBIO IÓNICO CON SOLUCIONES SINTÉTICAS DE NITRÓGENO AMONICAL .....	30
5.6 ETAPA 5. ESTUDIO DE LA FIJACIÓN DE NITRÓGENO AMONICAL PRESENTE EN UNA MATRIZ DE GALLINAZA, EMPLEANDO UNA ZEOLITA NaP (Z18) .....	31
5.6.1 Estudio del intercambio iónico con nitrógeno amoniacal lixiviado con agua en una matriz de gallinaza .....	31
5.6.2 Retención de nitrógeno amoniacal mediante fijación mecano-química .....	32
5.6.3 Estudio de la fijación del amonio volatilizado en gallinaza .....	32
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>34</b>
6.1 PURIFICACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS .....	34
6.1.1 Sílice post-consumo.....	34
6.2 OBTENCIÓN DE PRECURSORES .....	35
6.2.1 Silicato (ES1 y ES2).....	35
6.2.2 Solución de aluminio (EA1).....	37
6.3 SÍNTESIS .....	38
6.3.1 Síntesis de materiales zeolíticos sódicos. Estudio del tiempo de envejecimiento.....	38
6.3.2 Síntesis de materiales zeolíticos sodio-amonio. Estudio del tiempo de envejecimiento.....	41
6.3.3 Síntesis de materiales zeolíticos por adición.....	44
6.4 APLICACIÓN DE LAS ZEOLITAS NA-P COMO INTERCAMBIADORES DE NH <sub>4</sub> .....	48
6.4.1 Verificación del método UV-VIS para N-NH <sub>3</sub> .....	48

6.4.2 Intercambio iónico con cloruro de amonio y nitrato de amonio .....	49
6.5 Estudio de la fijación de nitrógeno amoniacal en una matriz de gallinaza .....	51
6.5.1 Caracterización fisicoquímica de la gallinaza .....	51
6.5.2 Estudio del intercambio iónico con nitrógeno amoniacal lixiviado con agua de una matriz de gallinaza .....	52
6.5.3 Retención de nitrógeno amoniacal mediante fijación mecanoquímica .....	52
6.5.4 Estudio de la fijación del amonio volatilizado en gallinaza .....	53
<b>7. CONCLUSIONES .....</b>	<b>55</b>
<b>8. RECOMENDACIONES .....</b>	<b>57</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>58</b>

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1. a)</b> condensación de dos unidades primarias de construcción, <b>b)</b> representación bidimensional de una unidad secundaria de construcción, <b>c)</b> unidades secundarias de construcción de las zeolitas.....	16
<b>Figura 2.a)</b> Estructura tridimensional <b>GIS</b> con las unidades 4-R y 8-R, <b>b)</b> unidad periódica de construcción, <b>c)</b> unidad repetitiva de la unidad periódica de construcción, <b>d)</b> sistema de canales paralelos al eje a y paralelos al eje b, <b>e)</b> cavidades acopladas para formar los diferentes sistemas de canales.....	19
<b>Figura 3.</b> Representación general de la metodología experimental.....	25
<b>Figura 4.</b> Montaje para intercambio iónico con nitrógeno volatilizado en gallinaza.....	33
<b>Figura 5.</b> Aspecto físico de la sílice post-consumo antes y después del tratamiento.....	34
<b>Figura 6.</b> Perfil de difracción de rayos X para sílice post-consumo tratada ( <b>S1</b> ).	34
<b>Figura 7.</b> Perfil de <b>DRX</b> para los sólidos <b>PES1</b> y <b>PES2</b> .....	36
<b>Figura 8.</b> Perfil de <b>DRX</b> del sólido <b>PEA1</b> .....	38
<b>Figura 9.</b> Análisis por <b>FRX</b> de los filtrados de <b>Z1, Z2, Z3 Z4, Z5 Z6</b> y <b>Z7</b> .....	39
<b>Figura 10.</b> Datos <b>DRX</b> de las muestras <b>Z1, Z2, Z3 Z4, Z5 Z6</b> y <b>Z7</b> .....	40

<b>Figura 11.</b> Análisis por <b>FRX</b> de los filtrados de <b>Z1, Z2, Z3 Z4, Z5 Z6 y Z7</b> .....	41
<b>Figura 12.</b> Datos <b>DRX</b> de las muestras <b>Z1, Z2, Z3 Z4, Z5 Z6 y Z7</b> .....	42
<b>Figura 13.</b> Imágenes obtenidas por <b>SEM</b> para las zeolitas sódicas ( <b>Z2, Z7</b> ) y para las sódicas-amonio ( <b>Z9 y Z14</b> ).....	43
<b>Figura 14.</b> Diagrama de los materiales <b>Z15(0mL), Z16(1mL), Z17(2mL) y Z18(3mL)</b> .....	44
<b>Figura 15.</b> Perfiles de la muestras <b>Z15, Z16, Z17 y Z18</b> .....	45
<b>Figura 16.</b> Análisis de altas temperaturas de Z18, empezando en 50°C y finalizando en 25°C, picos "a" porta-muestra.....	47
<b>Figura 17.</b> Resultados de verificación del método <b>UV-VIS</b> para N-NH <sub>3</sub> .....	48
<b>Figura 18.</b> Perfiles después del intercambio para <b>Z18</b> .....	50

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Clasificación de las zeolitas Na-P según su composición química.....	18
<b>Tabla 2.</b> Estudio por fluorescencia de rayos X en la extracción del silicio.....	35
<b>Tabla 3.</b> Análisis por <b>FRX</b> del sólido obtenido en la extracción de aluminio.....	37
<b>Tabla 4.</b> Resultados obtenidos en el procedimiento de indexado de los perfiles de difracción obtenidos.....	46
<b>Tabla 5.</b> Composición elemental por <b>FRX</b> para el material <b>Z18</b> .....	46
<b>Tabla 6.</b> Resultados obtenidos en los intercambios realizados empleando soluciones sintéticas de nitrógeno amoniacal.....	49
<b>Tabla 7.</b> Determinación de las constantes de celda empleando Dicvol 06, para el material zeolítico obtenido posterior al proceso de intercambio.....	50
<b>Tabla 8.</b> Resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica de la gallinaza.....	51
<b>Tabla 9.</b> Análisis elemental en las cenizas obtenidas en la muestra de gallinaza.	51
<b>Tabla 10.</b> Resultados obtenidos en el intercambio iónico con el material zeolítico.....	52

<b>Tabla 11.</b> Resumen de los resultados obtenidos para cada lavado en las diferentes concentraciones de zeolita en la gallinaza.....	53
<b>Tabla 12.</b> Resultados obtenidos en el intercambio iónico con nitrógeno volatilizado.....	54

**Título:** SÍNTESIS DE ZEOLITAS TIPO Na-P A PARTIR DE SÍLICE GEL POST-CONSUMO Y PAPEL ALUMINIO DE DESECHO COMERCIAL. ESTUDIO DE SU ACTIVIDAD COMO INTERCAMBIADOR IÓNICO Y FIJADOR DE AMONIO.\*

**Autor:** AMAYA VESGA, Alvaro Andres\*\*

**Palabras clave:** Zeolita Na-P, síntesis hidrotérmica, nitrógeno amoniacal, gallinaza, sílice gel post-consumo.

**Resumen:** El alto contenido de nitrógeno presente en la mayoría de insumos agrícolas usados como fertilizantes o enmiendas para suelos, ha generado problemas ambientales debido en gran parte a las pérdidas por volatilización y lixiviación del nitrógeno amoniacal presente en estos aditivos agrícolas; lo que ha conllevado a la búsqueda de procedimientos novedosos más eficientes para la generación de materiales con alta capacidad de retención de nitrógeno amoniacal tales como las zeolita. Los precursores empleados para esta síntesis fueron obtenidos a partir de fuentes post-consumo tales como la sílice cromatográfica de residuo y el papel aluminio de desecho comercial, los cuales al someterse a síntesis por adiciones continuas del precursor de aluminio, arrojó una única fase de zeolita Na-P la cual presentó gran afinidad por el nitrógeno amoniacal, logrando intercambiar alrededor del 70% del nitrógeno presente en soluciones sintéticas de nitrógeno amoniacal 0,02M, e intercambiar el 25% del nitrógeno amoniacal presente en el lixiviado acuoso de una matriz de gallinaza (2g gallinaza : 0,1g de zeolita). En la lixiviación con agua del nitrógeno amoniacal en mezclas de zeolita:gallinaza, la zeolita Na-P logró niveles de retención de nitrógeno en un 14,1, 23,8, 27,1 y 34,4% para concentraciones de zeolita:gallinaza de 4,76, 9,09, 13,04 y 17,67% respectivamente; igualmente este material presentó actividad en la adsorción de nitrógeno amoniacal volatilizado, logrando fijar el 32,5% de modo directo y el 73% por intercambio iónico empleando una mezcla de agua:zeolita (25mL agua: 0,1g zeolita) y 2g de gallinaza.

Se concluyó que la adición de amonio en el precursor de silicio (o reducción de sodio), y el aumento del tiempo de envejecimiento a 90°C en la síntesis de los materiales zeolíticos Na-P, favorece la formación de una fase zeolítica Na-P tetragonal (PDF-34-524).

\*Proyecto de grado

\*\*Facultad: Ciencias básicas. Escuela: Química. Director: José Antonio Henao Martínez. Codirectores: Jose Hernando Quintana Mendoza y Andrea Paola Aparicio Sánchez

SYNTHESIS OF Na-P ZEOLITES FROM POST-CONSUME SILICA GEL AND COMMERCIAL WASTE ALUMINUM FOIL. STUDY OF ITS AMMONIUM ION EXCHANGER AND FIXATOR ACTIVITY.

**Author:** AMAYA VESGA, Alvaro Andres\*\*

**Key words:** Na-P zeolite, hydrothermal synthesis, ammoniacal nitrogen, poultry manure.

**Abstract:** The high content of nitrogen present in most agricultural inputs employed as fertilizers or soil emends has generated environmental concerns due principally to the ammoniacal nitrogen losses from this agricultural additives by lixiviation and volatilization process, which has led to the search of new more efficient processes for the generation of materials with high ammoniacal nitrogen retention capacity such as zeolites. The precursors used for this synthesis were obtained from post-consume sources such as chromatographic silica waste and commercial waste aluminum foil, wherein the synthesis of zeolites with this materials, applying a method of continuous additions of the aluminum precursor yielded a unique phase of Na-P zeolite which showed high affinity for ammoniacal nitrogen, achieving approximately a 70% of ion exchange in synthetic solutions 0,02M of ammoniacal nitrogen, and to exchange the 25% of the ammoniacal nitrogen present in a poultry manure aqueous lixivate (2g poultry manure: 0,1g zeolite). In water leaching of ammoniacal nitrogen in mixtures of zeolite: poultry manure, the Na-P material achieved nitrogen retention levels of 14,1 23,8, 27,1, and 34,4% for zeolite concentrations in manure of 4,76, 9,09, 13,04 y 17,67% respectively; moreover, this material showed activity in the adsorption of volatilized ammonia nitrogen, fixing the 32,5% of this nitrogen by a direct method and the 73% employing a zeolite-water mixture (0,1g:25mL) for 2g of poultry manure.

In this work was concluded that addition of ammonia in the silicon precursor (or reduction of sodium level), and the increasing of aging time to 90°C in the synthesis of the Na-P zeolitic materials, favored the formation of a unique Na-P zeolitic phase of tetragonal crystal system (PDF-34-524).

\*Bachelor thesis

\*\*Basic Sciences Faculty. Chemistry School. Director: José Antonio Henao Martínez. Codirectores: Jose Hernando Quintana Mendoza y Andrea Paola Aparicio Sánchez

## INTRODUCCIÓN

Los materiales zeolíticos son aluminosilicatos cristalinos que gracias a sus estructuras microporosas y mesoporosas, han tenido gran aplicación en diversos sectores industriales, ya que pueden desempeñarse como catalizadores, soportes catalíticos intercambiadores iónicos, tamices moleculares, absorbentes, etc. (Sathupunya, *et al.*, 2002). Debido a estas propiedades y aplicaciones, se han hecho esfuerzos para estudiar y entender sus condiciones óptimas de síntesis, caracterización estructural y propiedades térmicas, entre otros, con el fin de obtener la mayor eficiencia del material zeolítico en una aplicación determinada.

Por lo que en el presente trabajo se sintetizaron zeolitas tipo Na-P partiendo de sílice de desecho (de los laboratorios de síntesis orgánica) y aluminio post-consumo, obteniendo sólidos blancos que al ser caracterizados por (Tiquia & Tam, 2000) **DRX**, **FRX**, **SEM** y **DRX** de altas temperaturas permitieron demostrar la obtención de zeolitas tipo Na-P como única fase y varios de sus polimorfos. Los materiales zeolíticos sintetizados demostraron una alta eficiencia en la capacidad de absorción de especie de nitrógeno desde una muestra de gallinaza, estudiando la adsorción desde los lixiviados y sus compuestos volátiles.

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 Zeolitas

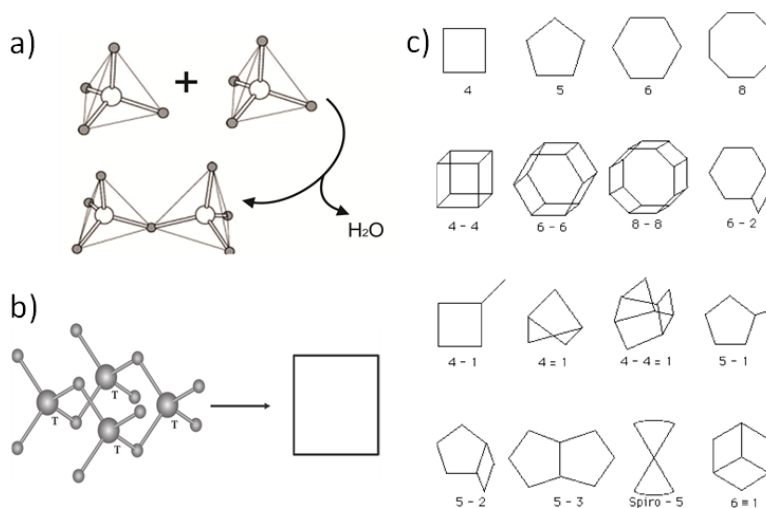
El término zeolita proviene de las palabras griegas *zein* (hierve) y *lithos* (piedra) que significa “piedra que hierve”, y fue designado por el suizo Cronstedt en 1756; este término se aplica a un grupo de aluminosilicatos con estructura porosa que presenta alta capacidad de retención de humedad y de intercambio catiónico; su origen es ígneo por enfriamiento de lava basáltica (Sánchez, *et al.*, 2011). Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos hidratados con una red tridimensional extendida indefinidamente de tetraedros (principalmente de silicio y aluminio) unidos entre sí por sus vértices mediante la compartición de átomos de oxígeno para formar canales y cavidades de dimensiones atómicas, las cuales están

ocupadas por iones y moléculas de agua en libre movimiento, permitiendo así el intercambio iónico y la deshidratación reversible en el material zeolítico (Auerbach, *et al.*, 2003). Debido a su sistema de poros, alta estabilidad térmica, mecánica y química, las zeolitas son usadas industrialmente como catalizadores, soportes catalíticos, absorbentes, adsorbentes, intercambiadores iónicos, separadores químicos y membranas (Bohra, *et al.*, 2014). El cociente entre el número de átomos de silicio y el número de átomos de aluminio por celda unidad se conoce como la relación Si/Al, factor clave en las propiedades de las mismas.

En las zeolitas los átomos que yacen en el centro del tetraedro se denominan átomos T y las unidades tetraédricas  $TO_4$  se conocen como las unidades primarias de construcción- **PBU** (*Primary Building Unit*). Estas unidades se unen entre sí mediante una reacción de tipo condensación en donde se elimina una molécula de agua para formar un enlace T-O-T como se observa en la **Figura 1(a)**. Ya que dos átomos T comparten un mismo átomo de oxígeno, la composición neta de cada tetraedro en la red cristalina se representa como  $TO_2$ , siendo  $SiO_2$  y  $AlO_2$  para unidades tetraédricas de silicio y aluminio respectivamente (Cundy & Cox, 2005).

Las estructuras cristalinas de las zeolitas pueden ser reproducidas mediante la repetición indefinida de una o más unidades finitas, las cuales se forman a partir de unidades primarias de construcción; estas son denominadas como las unidades secundarias de construcción- **SBU** (*Second Building Unit*) y constituyen una base teórica para poder clasificar estructuralmente los tipos de zeolitas, más no necesariamente esta especie debe ser un precursor en la síntesis de la zeolita (Braga & Morgon, 2007). Ciertas unidades geométricas de las zeolitas (tales como las **SBU**), se suelen representar mediante diagramas bidimensionales tal como se muestran en la **Figura 1(b y c)**, en donde cada vértice representa el centro de una unidad  $TO_4$  y cada arista representa un puente de oxígeno T-O-T.

**Figura 1.** **a)** condensación de dos unidades primarias de construcción, **b)** representación bidimensional de una unidad secundaria de construcción, **c)** unidades secundarias de construcción de las zeolitas.



**Fuente** (Braga & Morgon, 2007) modificadas por el autor.

En las estructuras cristalinas de las zeolitas, las dimensiones de los enlaces T-O dependen principalmente del átomo T. En el tetraedro de silicio la longitud del enlace Si-O varía de 1,59 Å a 1,64Å, en el tetraedro de aluminio la longitud del enlace Al-O es de aproximadamente 1,73Å; la longitud de enlace más pequeña se encuentra en el tetraedro de boro (aproximadamente de 1,44Å) y la más larga se encuentra en los tetraedros de Li y Zn (1,96 y 1,95Å respectivamente) (Auerbach, *et al.*, 2003). Los ángulos formados por los enlaces O-T-O (internamente en los tetraedros) son rígidos y su valor es de aproximadamente 109,46°. El ángulo formado por los enlaces T-O-T (dos átomos T unidos por un puente de oxígeno) son bastante flexibles y aunque usualmente se encuentra en el rango de 140° a 165°, se han observado valores hasta de 130°-180°. La distancia entre átomos T suele ser de aproximadamente 3,1Å.

La unión de unidades **SBU** extratégicamente ubicadas en el espacio permiten la formación de unidades más complejas denominadas unidades terciarias de construcción- **TBU** (*Tertiary Building Unit*), entre las cuales se encuentran la caja

sodalita. La unión de las diferentes **TBU** posibles permiten la formación de varios tipos de zeolitas. Otras unidades que permiten construir una estructura zeolítica son las denominadas unidades periódicas de construcción-**PBU** (*Periodic Building Unit*), las cuales son unidades ya sea infinitas (cadenas, tubos, mallas) o finitas (anillos simples y dobles), que se usan para formar la estructura zeolítica a través del menor número de uniones y operaciones de simetría (Braga & Morgon, 2007). Las unidades geométricas complejas de las zeolitas (**PBU** o **TBU**), e incluso la estructura de la zeolita misma, puede ser representada a partir de los diagramas bidimensionales de las **SBU** debidamente unidos y organizados en el espacio. El control de la manera como se forman y se unen cada una de las unidades básicas que componen las zeolitas depende de las variables empleadas en los procedimientos de síntesis aplicados para su obtención.

## 1.2. Zeolita Na-P

Las zeolitas tipo Na-P presentan una estructura cristalina análoga a la del mineral Gismondina ( $[\text{Ca}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}][\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}]\text{-GIS}$ ) (Auerbach, *et al.*, 2003). Esta familia de zeolitas puede ser representada por la **Ecuación 1**



**Ecuación 1.** Fórmula química zeolita P.

Donde **M** es un metal que cumple la función de contra-cación, **n** es la carga del catión, **y** son las unidades de aluminio por celda unidad y **w** es el número de moléculas de agua por celda unidad. El máximo contenido de aluminio por celda unidad para esta zeolita es de 8, lo que produce una relación de Si/Al mínima de 1 y esta fase se conoce como la **Na-P (MAP)**. Según Hansen y colaboradores, los tipos de zeolitas Na-P presentan una relación entre su composición química (Relación Si/Al) y el sistema cristalino de la celda, y además propone la clasificación de los diferentes tipos de zeolitas Na-P tomando como base tres tipos de zeolitas Na-P: Na-P1, Na-P2 y (HS) Na-P (Hansen, *et al.*, 1993), ver **Tabla 1**

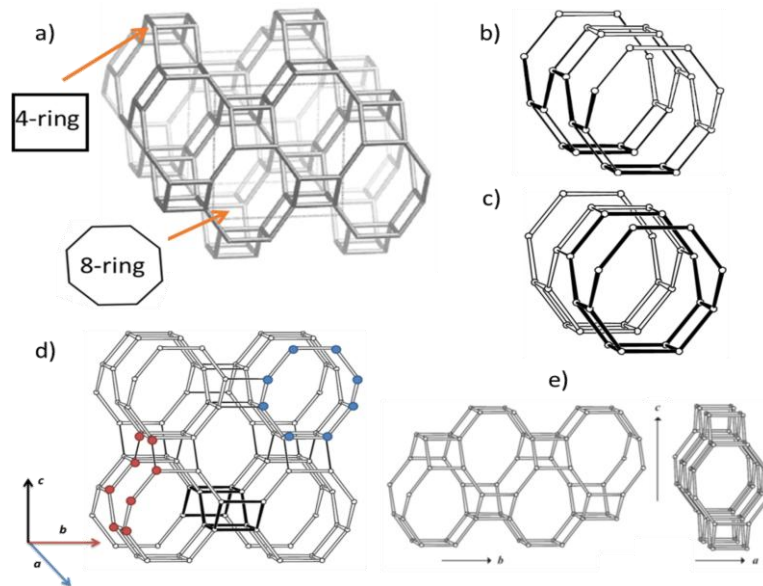
**Tabla 1.** Clasificación de las zeolitas Na-P según su composición química.

Nombre	Formula relacionada	Contenido de silicio	Grupo espacial	Celda
<b>Na-P (MAP)</b>	$\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 15,2\text{H}_2\text{O}$	8	C2/c	Monoclínico
<b>Na-P1</b>	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	(8-10)	$I\bar{4}$	(pseudocúbico)
<b>Na-P2</b>	$\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	(10-12)	Pnma	Ortorrómico
<b>Na-P (HS)</b>	$\text{Na}_{3,6}\text{Al}_{3,6}\text{Si}_{12,4}\text{O}_{32} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	(12-13)	$I4_1/amd$	Tetragonal

Según Hansen y colaboradores, la estructura **GIS** está compuesta básicamente de anillos de 4 miembros (4R), cuando hay 8 unidades de silicio por celda unidad, la configuración en el anillo es de Al-Si-Al-Si; 12 unidades de silicio por celda unidad equivalen a una configuración en el anillo de Al-Si-Si-Si, de modo que 10 unidades de silicio por celda unidad corresponden a una mezcla de esos dos arreglos geométricos en iguales proporciones. Más de 12 unidades de silicio por celda unidad pueden darse mediante mezclas de Al-Si-Si-Si y Si-Si-Si-Si (Hansen, *et al.*, 1993).

La estructura **GIS** que se observa en la **Figura 2(a)** puede ser construida a partir de cadenas cigüeñal paralelas al eje a. La unidad repetitiva de construcción-**PBU** que da origen a la estructura **GIS** puede derivarse a partir de la unión de dos cadenas cigüeñal paralelas al eje a, unidas a dos anillos de 4R, de modo que se forme un canal con una apertura de un anillo de 8 miembros como el que se muestra en la **Figura 2(b)**. La unidad repetitiva de la **PBU** consiste en dos anillos de 8 miembros interconectados por las posiciones 1, 2, 3, y 4 tal como se muestra en la **Figura 2(c)**. La estructura tridimensional **GIS** puede ser construida mediante la traslación de la unidad **PBU** a lo largo del eje b y c (**Figura 2(d)**), y se caracteriza por dos sistemas de canales elipsoidales de dimensiones 0,31nm x 0,44nm paralelo al eje a y 0,26nm x 0,49nm paralelo al eje b (Huo, *et al.*, 2012) los cuales al fusionarse dan origen a cavidades (**Figura 2(e)**) (Baerlocher, *et al.*, 2007).

**Figura 2.a)** Estructura tridimensional GIS con las unidades 4-R y 8-R, **b)** unidad periódica de construcción, **c)** unidad repetitiva de la unidad periódica de construcción, **d)** sistema de canales paralelos al eje *a* y paralelos al eje *b*, **e)** cavidades acopladas para formar los diferentes sistemas de canales.



**Fuente\_**(Baerlocher, *et al.*, 2007) modificada por el autor.

Debido a su pequeño tamaño de poro, esta zeolita resulta útil en aplicaciones de separación de gases; remoción de especies tóxicas y/o radioactivas tales como el cesio, estroncio, bario, plomo, uranio, metales pesados, remoción de amonio de aguas residuales, extracción de potasio de agua de mar (Pal, *et al.*, 2013) y formación de detergentes amigables con el medio ambiente, ya que presenta gran actividad como absorbente de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , y por ende puede reemplazar al tripolifosfato de sodio el cual es un aditivo común de detergentes, y que al ser liberado al medio ambiente acuático, puede generar eutrofización (Du, *et al.*, 2011).

Según Hansen (Hansen, *et al.*, 1993) la relación silicio-aluminio del material zeolítico sintetizado en condiciones hidrotérmicas, está influenciada por la relación Si/Al del gel inicial de reacción; se evidencia un incremento en la relación silicio-

aluminio del material zeolítico cuando se aumenta la relación Si/Al del gel inicial de reacción. Las zeolitas tipo Na-P exhiben una inusual flexibilidad; su conformación estructural depende de los contraiones, el estado de deshidratación y de la composición química (Nery, *et al.*, 2003; Taylor & Roy, 1964).

La zeolita Na-P puede surgir mediante una transformación de fase de la Zeolita NaA la cual suele aparecer primero que la zeolita Na-P, (tiempos mas cortos de reacción a 90°C) pero que a tiempos de reacción mayores (mayor a 24 días), la fase NaA sufre una transformación a la fase zeolítica Na-P (Bohra, *et al.*, 2014). Esto mismo ocurre con la zeolita NaY la cual se forma primero que la zeolita Na-P (24 horas de envejecimiento y 24 horas de cristalización a 90°C), pero va disminuyendo progresivamente con el aumento del tiempo de cristalización y en ese mismo orden aumenta la presencia de la zeolita Na-P, obteniéndose esta última como “única fase” a las 96 horas de cristalización y sugiriendo una posible transición de fase (Khabuanchalad, *et al.*, 2008).

## 2 MARCO DE ANTECEDENTES

Desde los primeros estudios sobre los materiales zeolíticos de tipo Na-P, se tenía la premisa de que este tipo de aluminosilicatos presentaba diferentes fases cristalinas (Nery, *et al.*, 2003; Barrer, *et al.*, 1959). En el año 1959, Barrer y colaboradores reportan tres polimorfos para la zeolita tipo Na-P: cúbico, tetragonal y ortorrómbico. Posteriormente estos resultados fueron discutidos por otros investigadores los cuales realizaron las siguientes intervenciones:

- I. La fase cúbica, fue refinada por Baerlocher usando el grupo espacial tetragonal  $I\bar{4}$  y una celda unidad de geometría pseudocúbica de dimensiones  $a=c=10,04\text{Å}$ ; esta fase se conoce como Na-P1 y presenta la composición química de  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (Nery, *et al.*, 2003).
- II. La fase tetragonal, la cual fue refinada por Hansen y colaboradores es en realidad ortorrómbica con dimensiones de celda unidad de  $a=9,868\text{Å}$ ,  $b=10,082\text{Å}$ ,  $c=10,098\text{Å}$ , corresponde al grupo espacial Pnma y presenta la

formula química  $\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ; esta fase se conoce como Na-P2 (Hansen, *et al.*, 1990).

- III. La fase ortorrómbica con dimensiones de celda (aproximadas) de,  $a=14\text{Å}$ ,  $b=14\text{Å}$  y  $c=10\text{Å}$  presenta gran similitud a las zeolitas de tipo K-M (estructura análoga a la merlinoita–MER) y por ende, esta fase no es considerada una zeolita de tipo Na-P (Hansen, *et al.*, 1993).

Hansen y colaboradores reportan en 1990 una tercera forma de la zeolita Na-P de alto contenido de silicio y de formula química  $\text{Na}_{3,6}\text{Al}_{3,6}\text{Si}_{12,4}\text{O}_{32}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  refinada en una celda unidad tetragonal de dimensiones  $a=9,9989(4)\text{Å}$ ,  $c=10,0697(4)\text{Å}$  y con grupo espacial  $I4_1/amd$ , el cuál es el grupo espacial con la más alta simetría posible para la familia de las estructuras análogas a la GIS; esta zeolita se menciona en este trabajo como la Na-P (HS) (Håkansson, *et al.*, 1990).

En un esfuerzo por entender como está relacionada la composición química de la zeolita Na-P (más exactamente con su relación Si/Al) y su estructura cristalina, en el año 1993 Hansen y colaboradores, reportan los resultados de un minucioso estudio que les permitió concluir lo siguiente (Hansen, *et al.*, 1993):

- I. La forma zeolítica Na-P1 presenta bajo contenido de silicio el cual es de 8 a 10 átomos de silicio por celda unidad.
- II. La forma zeolítica Na-P2 presenta un contenido medio de silicio el cual es de 10 a 12 átomos de silicio por celda unidad.
- III. La forma zeolítica Na-P (HS) presenta un contenido alto de silicio el cual es de 12 a 13 átomos de silicio por celda unidad.
- IV. El contenido de silicio por celda unidad (o la relación de silicio/aluminio) en la zeolita Na-P sintetizada mediante el método hidrotérmico, está relacionado con la relación Si/Al del gel de reacción y con el contenido de sodio del mismo; a mayor relación Si/Al en el gel, mayor será el contenido de silicio por celda unidad en la fase de la zeolita Na-P sintetizada.

Huo y colaboradores demuestran mediante estudios de **RMN** que la relación Si/Al del material zeolítico se ve influenciada por la relación Si/Al del gel tal como lo expuso Hansen, y además, también encuentran que la morfología de los cristales se ve también afectada por la relación Si/Al (Huo, *et al.*, 2012).

A pesar de sus esfuerzos, Hansen y colaboradores no logran estudiar la estructura cristalina correspondiente al límite inferior de contenido de silicio el cual es de 8 átomos de Si por celda unidad, que corresponde a la fórmula  $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}\text{yH}_2\text{O}$  y se denominada como Na-P (**MAP**) (*Maximum Aluminum P*), sin embargo guiado por el comportamiento de la serie: baja en sílice (Gismondina y Amicita) – medio en sílice (*Gobbinsite*) y alta en silicio (TMA-Gismondina) que presentaban simetría monoclinica, ortorrómbica y tetragonal respectivamente, Hansen y su equipo sospechan que la Simetría de la zeolita Na-P (MAP) es por ende monoclinica. Albert y colaboradores (Albert, *et al.*, 1998) logran sintetizar y caracterizar la zeolita Na-P (MAP) representada como  $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}15,2\text{H}_2\text{O}$ . El refinamiento se realiza en una celda monoclinica de dimensiones  $a=14,2386(5)\text{Å}$ ,  $b=9,9836(3)\text{Å}$ ,  $c=10,0069(3)\text{Å}$ ,  $\beta=134,217(1)^\circ$  y grupo espacial C2/c. Las formas estructurales cristalinas para las zeolitas P no solo están influenciadas por el contenido de silicio por celda unidad, sino que también influye el estado de hidratación y los contraiones presentes como se muestra en un estudio realizado por Taylor y colaboradores (Taylor & Roy, 1964).

Como se puede apreciar, las caracterizaciones estructurales en esta familia de zeolitas P desde el inicio de sus estudios fueron complicadas de analizar (Hansen, *et al.*, 1993; Hansen, *et al.*, 1981) debido principalmente a: (i) la existencia de varias redes zeolíticas topológicamente distintas con dimensiones de unidad de celda relacionadas entre sí; (ii) el pequeño tamaño de cristal, el cual dificulta o impide el trabajo de **DRX**-monocristal y además causa ensanchamiento en los picos de **DRX** en polvo; (iii) la alta pseudo-simetría conduce a la formación de maclas y solapamiento de picos en **DRX** en polvo; (iv) una aparente falta de correlación entre la simetría y la composición, problema el cual fue afrontado y

aclarado por Hansen y colaboradores; (v) las estructuras análogas a la GIS son altamente flexibles y su conformación depende del contraíón y la deshidratación.

Por otra parte, el material zeolítico Na-P ha sido sintetizado a partir de fuentes de silicio tales como: cenizas volantes (Querol, *et al.*, 1997), silicato de sodio comercial (Albert, *et al.*, 1998; Huo, *et al.*, 2012), tamo de arroz (Bohra, *et al.*, 2014), diatomita natural (Sanhueza, *et al.*, 2011), diatomita modificada (Du, *et al.*, 2011) y vidrio de aluminosilicato (Hansen, *et al.*, 1993), en donde generalmente se emplea aluminato de sodio como fuente de aluminio y en algunos casos se usa papel aluminio metálico sin realizarse una pre-extracción. La zeolita Na-P también ha podido ser sintetizada a partir de zeolitas naturales tales como la Clinoptilolita (Wang & Lin, 2009); de igual manera la zeolita Na-P puede servir como precursor para sintetizar zeolitas tipo **ANA, MOR, PHI, YUG, HEU, EPI, BRE** (Khodabandeh & Davis, 1997). Otro método sintético empleado para la síntesis de zeolitas Na-P es el mediado por radiación de microondas, bajo el cual, Sathupunya, reporta la síntesis de este material a partir de sílice pirogénica e hidróxido de aluminio a una temperatura de 110°C y tres horas de reacción (Sathupunya, *et al.*, 2002).

En un estudio del comportamiento termoestructural de las zeolitas Na-P realizado por *Huo* y colaboradores, se encontró que la fase zeolítica Na-P1 sufría una transformación estructural debido a la eliminación del agua absorbida y genera la fase tetragonal cerca a los 120°C. En el rango de 400 a 800°C, se formó la fase zeolítica Filipsita y se evidencia la pérdida de masa debido a la remoción de agua cristalina en el rango de 200 a 400°C. A 800°C se forma la fase Nefelina  $\text{NaAlSiO}_4$  y se logra mantener hasta 1000°C (Huo, *et al.*, 2013).

Por otro lado, la zeolita Na-P presenta grandes propiedades como intercambiador iónico, siendo así usada para la remoción de muchas especies iónicas en el agua incluyendo el amonio. En un estudio realizado para evaluar la selectividad de la zeolita Na-P por el ion amonio (Wang, *et al.*, 2008; Wang, *et al.*, 2007), se encontró que el intercambio iónico del ion amonio por el sodio contenido en la

zeolita es un proceso espontaneo con un  $\Delta G$  de  $-1,4$  KJ/mol a  $15^{\circ}\text{C}$ . Además del intercambio iónico, esta zeolita puede también almacenar nitrógeno en forma de sales nitrogenadas las cuales se absorben mediante el proceso de oclusión, y pueden ser liberadas lentamente en el medio (Park, *et al.*, 2005).

### **3. HIPÓTESIS**

Es posible sintetizar la zeolita de tipo Na-P con alta capacidad de inclusión de amonio a partir de silicato de sodio (extraído de sílice post-consumo) y aluminio solubilizado (a partir de papel aluminio de desecho comercial) mediante síntesis hidrotérmica.

### **4. OBJETIVOS**

#### **4.1 Objetivo general**

Sintetizar la zeolita tipo Na-P, estudiar su estabilidad térmica y su capacidad de fijación de amonio, a partir de silicato de sodio obtenido de sílice gel post-consumo recuperada y aluminio solubilizado derivado de papel aluminio de desecho comercial.

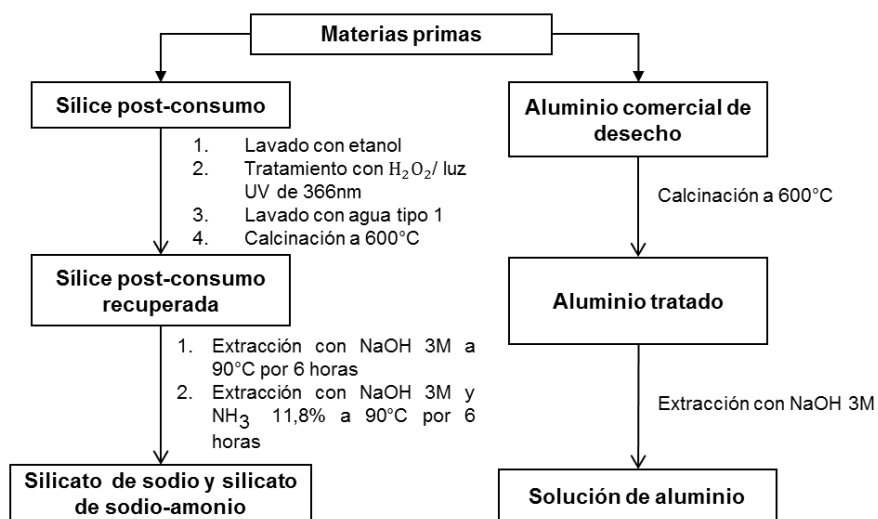
#### **4.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar los precursores silicato de sodio y amonio a partir de la sílice gel tratada y la solución de aluminio derivada de aluminio de desecho comercial.
- Sintetizar la zeolita tipo Na-P a partir de la solución de aluminio y silicato de sodio y amonio realizando variaciones en el tiempo de envejecimiento.
- Estudiar la estabilidad térmica y estructural de los aluminosilicatos sintetizados del tipo Zeolita Na-P.
- Evaluar la capacidad de intercambio iónico de las zeolitas Na-P sintetizadas en matrices sólidas y líquidas con altas concentraciones de amonio

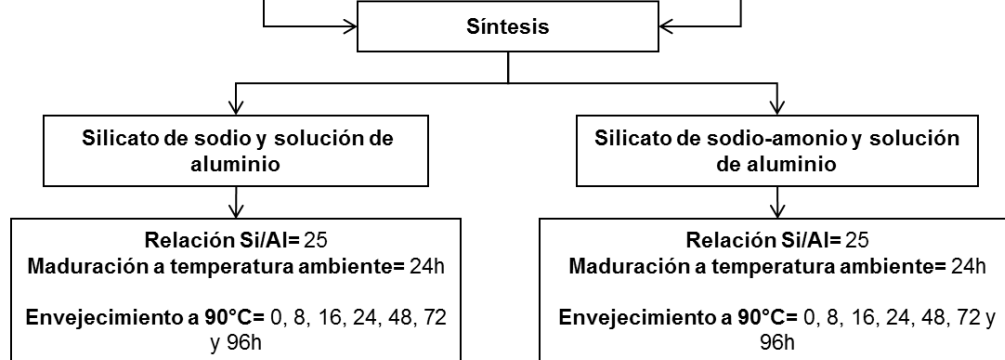
## 5. METODOLOGÍA

Figura 3. Representación general de la metodología experimental

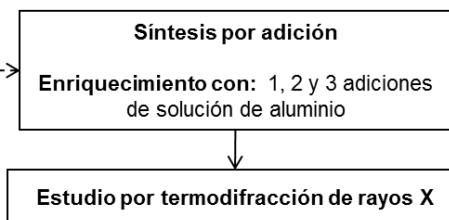
### Etapa 1



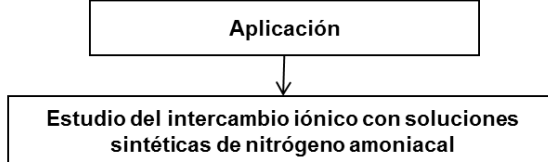
### Etapa 2



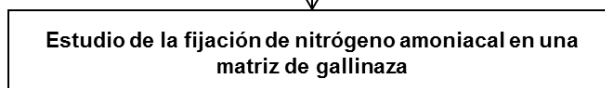
### Etapa 3



### Etapa 4



### Etapa 5



## 5.1 Equipos, reactivos y software de análisis

### 5.1.1 Equipos

1. Los análisis **DRX** de muestras policristalinas se llevarán a cabo en el laboratorio de difracción de rayos X situado en la sede Guatiguará de la UIS, empleando dos equipos marca BRUKER modelos D8 ADVANCE y D8 DISCOVER.
2. Los análisis de **FRX** se realizaron empleando un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva 4KW marca BRUKER y modelo S8 TIGER.
3. Los análisis de absorción atómica se llevaron a cabo empleando un espectrómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer 372 para Al y un espectrómetro de absorción atómica Thermo Electrón S Series para Si.
4. Los análisis por **UV-VIS** se llevaron a cabo empleando un espectrofotómetro de ultravioleta visible marca Shimadzu modelo 2401PC.
5. El agua tipo 1 se obtiene a partir de la purificación de agua destilada empleando un purificador Thermo Electron 18M $\Omega$ -cm.

### 5.1.2 Reactivos

Los reactivos empleados en este trabajo fueron los siguientes:

- Hidróxido de sodio MERCK
- Solución de amoníaco al 25% MERCK
- Etanol comercial al 95% marca Laboratorios León
- Peróxido de hidrógeno comercial al 50% marca SUQUIN
- Ácido salicílico comercial marca SUQUIN
- Ácido cítrico MERCK
- Cloruro de amonio MERCK
- Nitrato de amonio MERCK

### 5.1.3 Software

- Los perfiles de **DRX** fueron analizados empleando el software *Cristallographica Search Match* para la realización de los análisis cualitativos.
- Los análisis de los perfiles para la determinación y refinamiento de la celda unidad se realizaron empleando: Powder X, Dicvol06, CheckCell y NBS.

## 5.2 Etapa 1: Purificación de materias primas y formación de precursores

### 5.2.1 Purificación de las materias primas

Las materias primas fueron sometidas al siguiente proceso de purificación:

#### 5.2.1.1 Sílice post-consumo

La sílice post-consumo de uso cromatográfico fue recolectada en los laboratorios de química orgánica de la Universidad Industrial de Santander **UIS**. Esta se sometió a un pre-tratamiento en donde manualmente se removieron contaminantes macroscópicos tales como: algodones, fragmentos de vidrios, entre otros. Luego, la sílice post-consumo pretratada se lavó en columna, haciendo eluir etanol comercial al 95% por 12 horas con el fin de remover gran cantidad de las sustancias adsorbidas por la sílice. Al término del lavado, la sílice se secó a 90°C para remover el etanol remanente y posteriormente se le adicionó peróxido de hidrógeno comercial (aproximadamente 1L de peróxido por cada 1,15Kg de sílice) y se irradió con luz ultravioleta a 366nm en una cámara UV (CAMAG) durante 8 horas netas de radiación (intervalos de 10 minutos de radiación y 10 minutos de reposo). Luego se procedió a lavar la sílice con agua tipo 1 en columna, hasta que el líquido eluyente fuese incoloro, por último se calcinó a 600°C (Teixeira, *et al.*, 2003) durante 12 horas en un recipiente de arcilla para asegurar la eliminación del material orgánico remanente. La sílice tratada se denominó como **S1** y se caracterizó por **DRX** y **FRX**.

### 5.2.1.2 Papel aluminio de desecho comercial:

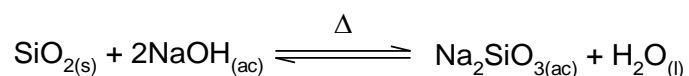
El papel aluminio de desecho comercial fue revisado con el fin de verificar que no tuviese ningún residuo y luego se recortó en pequeños segmentos (aproximadamente 1cm x 1cm), se calcinó en un horno a 600°C durante 3 horas y se enfrió en una solución de NaCl saturada.

## 5.2.2 Obtención de precursores

### 5.2.2.1 Silicato de sodio (ES1) y silicato de sodio-amonio (ES2)

Se realizó la extracción del silicio como silicato de sodio y silicato de sodio amonio, a partir de NaOH 3M y NH<sub>3</sub> 11.8% p/p.

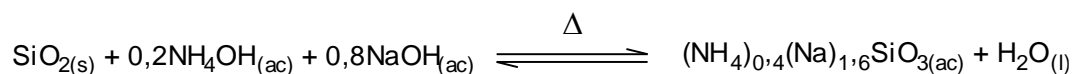
La extracción de silicio como silicato de sodio (**ES1**) a partir de la sílice tratada se llevó a cabo en un recipiente de polietileno de alta densidad de 1L. 45,06g de sílice se hicieron reaccionar estequiométricamente con NaOH 3M teniendo en cuenta la **Reacción 1**, durante 6 horas a 90°C y 750rpm de agitación.



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

El crudo de reacción se filtró, el filtrado se caracterizó por **AA** (se denominó **ES1**) y el precipitado (nombrado como **PES1**) se secó a 90°C para posterior caracterización por **DRX** y **FRX**.

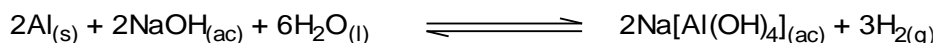
Para preparar la solución **ES2** se realizó la inclusión estequiométrica descrita en la **Reacción 2** partiendo de NH<sub>3</sub> 11,8%p/p y NaOH 3M. La reacción se realizó bajo las mismas condiciones para la muestra **ES1** el filtrado (**ES2**) se caracterizó por **AA**, mientras el sólido (**PES2**) se secó a 90°C y se caracterizó por **DRX** y **FRX**.



**Reacción 2.** Solubilización del óxido de silicio como silicato de sodio y amonio.

### 5.2.2.2 Solución de aluminio

8,09g de papel aluminio calcinado se hicieron reaccionar estequiométricamente con una solución de NaOH 3M (**Reacción 3**)



**Reacción 3.** Solubilización de aluminio empleando hidróxido de sodio.

Al término de la reacción, se procede a filtrar el crudo de reacción para recuperar el extracto líquido **EA1** el cual se caracterizó por **AA** y el sólido **PEA1** se secó a 90°C para posterior caracterización por **FRX** y **DRX**.

## 5.3 Etapa 2: Síntesis

### 5.3.1 Procedimiento de síntesis

La síntesis se inició con la mezcla gota a gota en siete autoclaves de teflón de 65mL, de la solución **ES1** y la extracción **EA1** a 750rpm manteniendo una relación Si/Al de 25; una vez finalizada la adición de los precursores, se mantuvo en agitación del crudo en cada autoclave por 30min a 1450rpm. Al término de este periodo, se sometió el crudo a maduración a temperatura ambiente durante 24h y sin agitación. Finalizada la maduración se procedió a estudiar el efecto del tiempo de envejecimiento a 90°C bajo presión autógena por 0, 8, 16, 24, 48, 72 y 96h distribuyendo cada uno de los autoclaves preparados anteriormente, al término del envejecimiento los sólidos obtenidos se denominaron **Z1**, **Z2**, **Z3**, **Z4**, **Z5**, **Z6** y **Z7** de acuerdo al tiempo de exposición a 90°C, después de ser filtrados, lavados con agua tipo 1 y secados a 90°C. El anterior procedimiento se aplicó también para la mezcla de las soluciones **ES2** y **AE1** permitiendo obtener los sólidos **Z8**, **Z9**, **Z10**, **Z11**, **Z12**, **Z13** y **Z14**. Los catorce materiales sintetizados se caracterizaron por

**DRX, FRX y SEM** (para las muestras **Z1, Z7, Z8 y Z14**). Los filtrados obtenidos de cada síntesis se caracterizaron por **FRX**.

### **5.3.2 Procedimiento de síntesis hidrotérmica por adición**

Partiendo de cuatro autoclaves de teflón de 65mL, se mezcló gota a gota en cada uno de ellos la solución **ES1** y la extracción **EA1** conservando una relación molar Si/Al de 25 hasta, al finalizar la adición cada autoclave se sometió a agitación a 1400rpm por 30min, posteriormente las autoclaves se dejaron en maduración 24h a temperatura ambiente, luego se llevaron a 90°C por 24h, luego a uno de los autoclaves se filtró, lavó y secó a 90°C (sólido **Z15**). A los tres restantes se les adicionó 1mL de **EA1** y se dejó por otras 24h a 90°C, al término de este tiempo se toma un segundo autoclave y se filtra, lava y seca a 90°C (Sólido **Z16**), dos restantes se les agrega 1mL de **EA1** y se dejan por 24h a 90°C, al finalizar este periodo se filtra, lava y seca a 90°C una de ellos (sólido **Z17**) y al restante se le agrega 1mL de **EA1** y se deja a 90°C por 24h, por último se filtra, lava y seca a 90°C con el fin de obtener el sólido **Z18**. Todos los sólidos se caracterizaron por **DRX** y sus filtrados por **FRX** (junto con el sólido **Z18**).

### **5.4 Etapa 3: Estudio de termo-difracción de rayos X**

Al sólido **Z18** se le realizó una toma de datos de **DRX** empleando la cámara de altas temperaturas, sobre un porta muestra de platino, registrando perfiles de difracción a 50, 100, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 700, 800 y enfriada a 25°C, en un rango de medición de 2 theta de 10 y 80°.

### **5.5 Etapa 4. Intercambio iónico con soluciones sintéticas de nitrógeno amoniacal**

Cuatro muestras de 0,10g de zeolita **Z18** sintetizada, se les aplicó una temperatura de 300°C bajo atmosfera inerte por 30min, después de transcurrido este tiempo, el montaje se enfrió a temperatura ambiente y se les adicionó 25mL de una solución de NH<sub>4</sub>Cl 0,02M a tres de ellas y se dejó en agitación a 750rpm

por periodos de 1, 2 y 24h respectivamente, al término de este periodo se filtró la mezcla y el contenido de nitrógeno se cuantificó por UV-VIS en las soluciones denominadas **(ac)NH<sub>4</sub>Cl 1h**, **(ac)NH<sub>4</sub>Cl 2h**, **(ac)NH<sub>4</sub>Cl24h** y los sólidos lavados y secados a 90°C se llamaron **NH<sub>4</sub>Cl1h**, **NH<sub>4</sub>Cl2h** y **NH<sub>4</sub>Cl24h**, la cuarta muestra fue expuesta por 24h a 25mL de nitrato de amonio, el filtrado se denominó como **(ac)NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 24h** y el sólido lavado y secado como **NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 24h**.

### **5.6 Etapa 5. Estudio de la fijación de nitrógeno amoniacal presente en una matriz de gallinaza, empleando una zeolita Na-P (Z18)**

Partiendo de 5Kg de gallinaza obtenida de galpón la cual se compone de tamo de arroz, tierra excretas de gallina y cal comercial, se aplicó una metodología de cuarteo con el fin de obtener muestras representativas de 30,00g. Al finalizar este proceso, se inició la caracterización de los siguientes parámetros fisicoquímicos, realizando cada ensayo por triplicado.

- a. **Pérdida de materia a 105°C (%M.P):** Se pesaron 2g del material de gallinaza en un crisol y se secaron a 105°C en un horno durante 24h. Finalizado el secado, el material se dejó por 1h en un desecador y posteriormente se pesó.
- b. **Contenido de cenizas:** Se pesaron 2g del material de gallinaza en un crisol y se llevó a calcinación a 550°C en una mufla durante 24h. Finalizada la calcinación, se colocó el crisol en un desecador durante 1h y posteriormente se pesó.
- c. **Contenido de metales:** Se pesaron 30g de gallinaza y se calcinaron a 550°C en un horno durante 24h. El material obtenido se molturó y se analizó por **FRX**.

#### **5.6.1 Estudio del intercambio iónico con nitrógeno amoniacal lixiviado con agua en una matriz de gallinaza**

Partiendo de dos buretas 25mL de vidrio con dimensiones de 1,1cm de diámetro las cuales se taparon en la parte inferior con una porción pequeña de algodón y se

empaquetaron 2,00g de gallinaza, se hizo eluir 25mL de agua tipo 1, al finalizar la elución se registró el volumen del lixiviado recuperado en cada una de las columnas. Partiendo de 0,5mL de cada uno de los lixiviados se aplicó el procedimiento para cuantificación de N-NH<sub>3</sub> descrito anteriormente, las muestras fueron denominadas **COL1**, **COL2**. Posteriormente 22,5mL de los lixiviados se mezclaron con 0,10g de zeolita **Z18** activada a 300°C, manteniendo 750rpm por 1h la mezcla, luego se filtró y cada uno de los filtrado se les cuantifico el N-NH<sub>3</sub> por UV, denominando los filtrados como **COLIN1** y **COLIN2** y los sólidos secados a 90°C como **SCOLIN1** y **SCOLIN2**. Todo lo anterior se hizo por triplicado.

### **5.6.2 Retención de nitrógeno amoniacal mediante fijación mecano-química**

Partiendo de 5 muestras de gallinaza de 2,00g, se mezclaron con 0,00, 0,10, 0,20, 0,30 y 0,40g de zeolita **Z18** activada, posteriormente cada una de las cinco mezclas se molturaron por 10min, al finalizar este tiempo, las mezclas fueron empaquetadas en cinco columnas de vidrio de 1,6cm de diámetro tapando la parte inferior con una porción pequeña de algodón, posteriormente se hizo eluir 25mL de agua tipo a un flujo de 1gota/10segundos empleando aire como gas de arrastre, al término del proceso el lixiviado fue recuperado y caracterizado por UV para N-NH<sub>3</sub>, denominando las muestras como **MC0**, **MC0,1**, **MC0,2**, **MC0,3** y **MC0,4** de acuerdo a la cantidad de zeolita pesada.

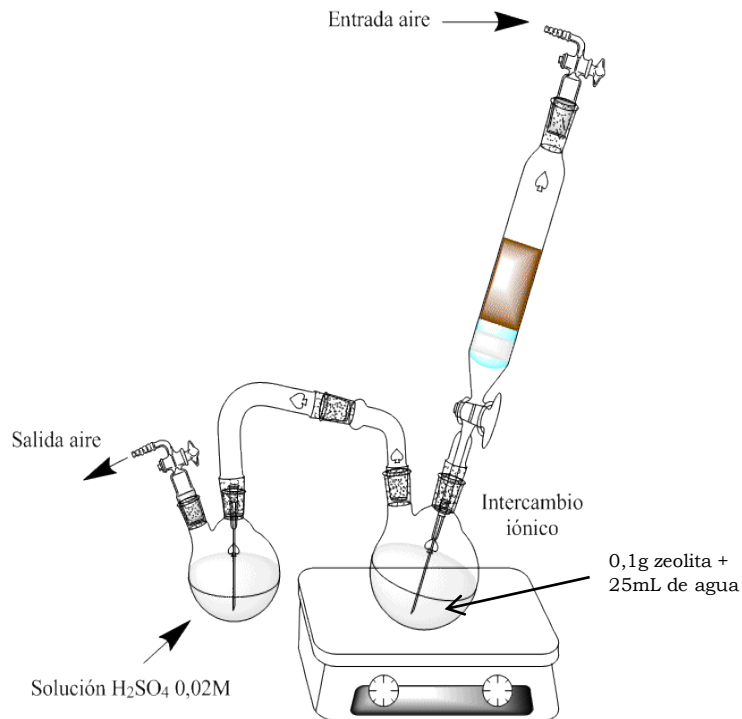
### **5.6.3 Estudio de la fijación del amonio volatilizado en gallinaza**

#### **5.6.3.1 Determinación del nitrógeno máximo volatilizable en la gallinaza**

En una bureta con diámetro de aproximadamente 1,2cm se tapó en la parte inferior con una pequeña porción de algodón, se colocaron 2,00g de gallinaza. La bureta se conectó a un balón herméticamente para burbujear por 1h una corriente de aire de 2L/min de arriba hacia abajo sobre 25mL de una solución de 0,02M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Al término del tiempo la solución se caracterizó por **UV-VIS** para N-NH<sub>3</sub>. El anterior procedimiento se repitió, pero esta vez haciendo el burbujeo sobre 25mL

de agua tipo 1 y 0,1g de zeolita en vez de la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Mezcla en agitación a 750rpm) y colocando un segundo balón con 25mL de la solución de 0,02M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ver **Figura 4**. Las soluciones generadas de los balones se les determinó  $\text{N-NH}_3$  por **UV-VIS** (llamadas **(ac)COLINH3(B1)** para balón intercambio y **COLIABS(B2)** para el del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

**Figura 4.** Montaje para intercambio iónico con nitrógeno volatilizado en gallinaza.



### 5.6.3.2 Retención por adsorción del nitrógeno volatilizado en la gallinaza empleando la zeolita Na-P (Z18)

El procedimiento de la sección **5.5.5.1** se repitió pero colocando 0,1g de la zeolita antes de los 2,00g de gallinaza en la bureta colocando algodón en la interface. La solución se denominó como **(ac)COLNH3** (estudiada por **UV-VIS** para  $\text{N-NH}_3$ ).

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 Purificación de las materias primas

#### 6.1.1 Sílice post-consumo

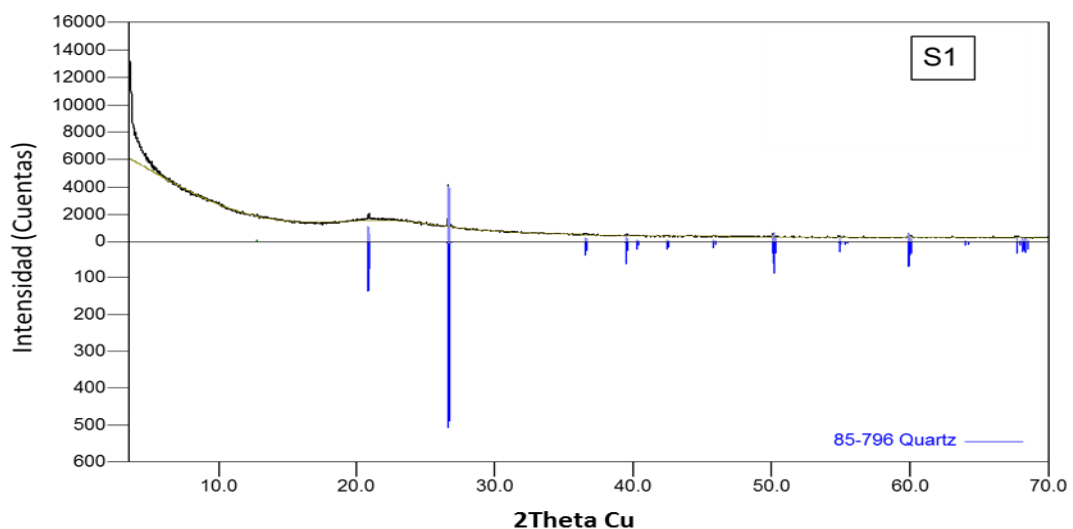
La sílice post-consumo recolectada presentaba inicialmente un color marrón oscuro y contenía contaminantes macroscópicos tales como fragmentos de algodones, los cuales fueron removidos manualmente, el lavado con etanol permitió extraer los compuestos polares y los apolares lograron foto-oxidarse con peróxido, lavando con agua tipo 1 y calcinado a 600°C, la muestra evolucionó tal como se evidencia en la **Figura 5**.

**Figura 5.** Aspecto físico de la sílice post-consumo antes y después del tratamiento.



La muestra tratada **S1** registró el perfil mostrado en la **Figura 6** en el cual se logró identificar la fase cuarzo con *PDF 85-496* formada por el tratamiento térmico al que se sometió la muestra y el ópalo del amorfo por el alce en 2theta 21°.

**Figura 6.** Perfil de difracción de rayos X para sílice post-consumo tratada (**S1**).



El análisis de **S1** por **FRX** permitió establecer que la muestra se compone principalmente de Silicio en un 42,92% peso (91,81% en SiO<sub>2</sub>) con 7% en peso de volátiles con trazas de azufre, fosforo entre otros elementos.

## 6.2 Obtención de precursores

### 6.2.1 Silicato (ES1 y ES2)

Al realizar la solubilización de **S1** se partió de 45,06g de muestra y se llegó a 2,51g de sólido **PES1** con la composición descrita en la **Tabla 2** y la solución **ES1** de 39.702mg/L de Si. Lo anterior evidencia un porcentaje de extracción de Si del 94,4% p/p y se aprecia la fijación de sodio proveniente del NaOH de la extracción.

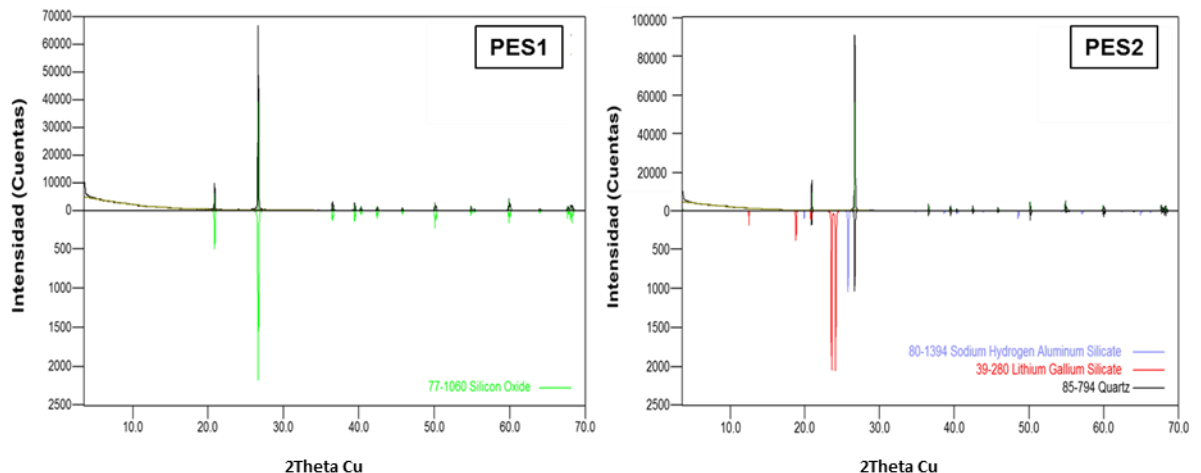
**Tabla 2.** Estudio por fluorescencia de rayos X en la extracción del silicio.

Elemento		$\% \text{ Extracción} = \left(1 - \frac{2,51\text{g} \times \%_{\text{of}}}{45,06\text{g} \times \%_{\text{oi}}}\right) \times 100$			$\% \text{ Extracción} = \left(1 - \frac{3,28\text{g} \times \%_{\text{of}}}{45,06\text{g} \times \%_{\text{oi}}}\right) \times 100$	
Z	Símbolo	S1 (% <sub>oi</sub> )	PES1 (% <sub>of</sub> )	% Extracción	PES2 (% <sub>of</sub> )	% Extracción
11	<b>Na</b>	0,0000	1,4700	-0,0820	0,3600	-0,0260
13	<b>Al</b>	0,4300	0,4500	94,2000	0,2900	95,1000
14	<b>Si</b>	42,910	42,8900	94,4000	45,3900	92,3000
15	<b>P</b>	0,0200	0,0074	97,9000	0,0000	100,0000
16	<b>S</b>	0,0076	0,0100	92,7000	0,0046	95,6000
17	<b>Cl</b>	0,0500	0,0000	100,0000	0,0000	100,0000
19	<b>K</b>	0,0300	0,3200	40,6000	0,2900	29,6000
20	<b>Ca</b>	0,1000	0,3600	79,9000	0,1200	91,3000
22	<b>Ti</b>	0,0200	0,0900	74,9000	0,0900	67,2000
26	<b>Fe</b>	0,0200	0,1000	72,1000	0,0800	70,9000
28	<b>Ni</b>	0,0050	0,0077	91,4000	0,0064	90,7000
29	<b>Cu</b>	0,0200	0,0300	91,6000	0,0300	89,1000
30	<b>Zn</b>	0,0071	0,0100	92,2000	0,0100	89,7000
40	<b>Zr</b>	0,0050	0,0100	88,9000	0,0300	56,3000
<b>Masa pérdida a 950°C</b>		7,0000	4,0000	96,8000	1,0000	99,0000

Al tratar los 45,06g de la muestra **S1** con la solución de hidróxido de sodio y amonio se obtuvo 3,28g de sólido **PES2** con la composición mostrada en la **Tabla 2** y una solución **ES2** a 39.115mg/L de Si, lo anterior permite deducir que el porcentaje de extracción es del 93,30% p/p, además de una fijación de sodio de la solución inicial de base equivalente al 0,028%p/p menor que la obtenida para el material **PES1**.

Los análisis cualitativos por *SERCH-MATCH* de **PES1** y **PES2** que se muestran en la **Figura 7** evidencian que el sólido **PES1** tiene una fase de cuarzo *PDF 771060* y mientras en **PES2** se evidencia la presencia de los silicatos *PDF 80-1304* y *PDF 39-290*, y la fase de cuarzo *PDF 85-794*, además se debe resaltar que no se aprecia la presencia del ópalo que había inicialmente en la muestra **S1** en los dos materiales, lo cual indica que la extracción es efectiva para la mayoría de óxido de silicio amorfo, lo anterior se explica debido al pequeño tamaño de los granos en el material amorfo tiene, lo cual facilita el ataque de la base. Por otro lado la presencia de fases silicato en **PES2** se puede explicar debido al poder de inductor estructural que tiene el  $\text{NH}_4$  lo cual indujo la síntesis de estos silicatos.

**Figura 7.** Perfil de **DRX** para los sólidos **PES1** y **PES2**.



### 6.2.2 Solución de aluminio (EA1)

Al someter los trozos de aluminio calcinado a la solución alcalina de NaOH, se evidenció el alto poder exotérmico de la reacción la cual gracias a esta característica se lleva a cabo en poco tiempo, además se evidencia la liberación de H<sub>2</sub> generado desde la reducción del H<sup>1+</sup> del agua. Al finalizar la reacción se recuperó 14,39g de un sólido gris **PEA1** de 8,09g de aluminio calcinados **A1**, junto con una solución **EA1** de 42.806mg/L. Lo anterior y con los resultados mostrados en la **Tabla 3** permite afirmar que el porcentaje de solubilización del aluminio es del 47,079% y junto con una fijación de sodio equivalente 7,27% en la muestra. Los porcentajes de extracción obtenidos no son tan altos debido a que la reacción se realizó muy lento con fin de obtener solución de aluminio de concentraciones no superiores a 50.000mg/L.

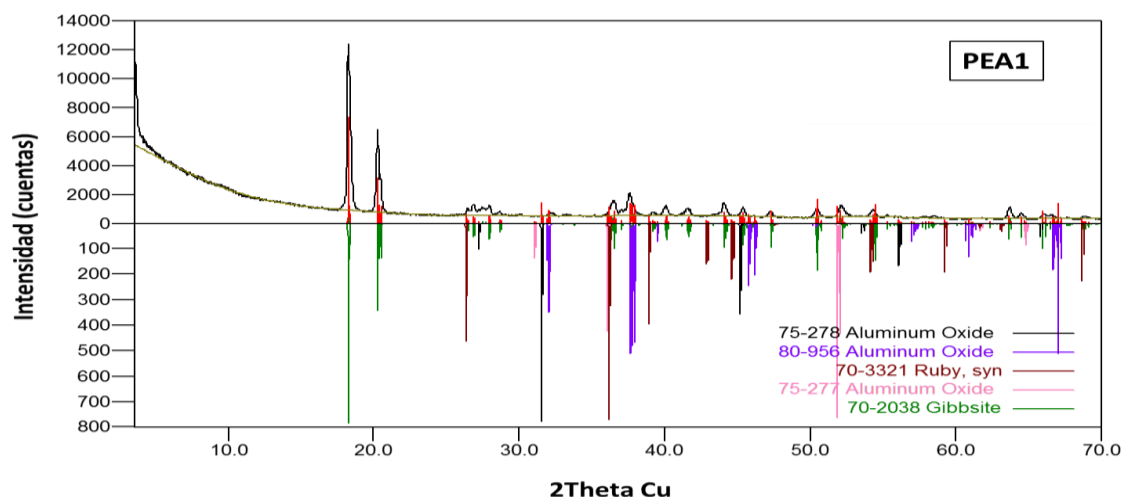
**Tabla 3.** Análisis por **FRX** del sólido obtenido en la extracción de aluminio.

Elemento		% Extracción = $\left(1 - \frac{14,39g \times \%_f}{8,09g \times \%_i}\right) \times 100$		
Z	Símbolo	A1 (% <sub>i</sub> )	PEA1 (% <sub>f</sub> )	% Extracción
11	<b>Na</b>	0,0000	7,2700	-100,0000
13	<b>Al</b>	93,9100	27,9400	47,0790
14	<b>Si</b>	0,0080	0,0046	-2,2780
19	<b>K</b>	0,7900	0,0066	98,5140
20	<b>Ca</b>	0,0020	0,0079	-602,6000
22	<b>Ti</b>	0,0050	0,0082	-191,7100
26	<b>Fe</b>	0,0034	0,1600	-8270,5000
28	<b>Ni</b>	0,0023	0,0042	-224,8100
29	<b>Cu</b>	0,0200	0,0035	68,8720
30	<b>Zn</b>	0,0071	0,0051	-27,7690
31	<b>Ga</b>	0,0340	0,0023	87,9670
<b>Masa perdida a 950°C</b>		5,2282	37,0000	---

Los estudios por **DRX** de la muestra **PEA1** evidenciaron la presencia de fases de óxido de aluminio *PDF 75277*, *PDF 75278*, *PDF 70-3321* y *PDF 80-956* junto con

la fase de *Gibbsite PDF 70-2038* tal como se muestra en la **Figura 8**. Lo anterior explica el alto grado de volátiles que se reportaron en la **FRX** de la muestra **PEA1** además del bajo porcentaje de solubilización del aluminio, es decir las moléculas hidroxiladas del aluminio se condensaron para formar los respectivos óxido y hidróxidos mencionados.

**Figura 8.** Perfil de **DRX** del sólido **PEA1**.



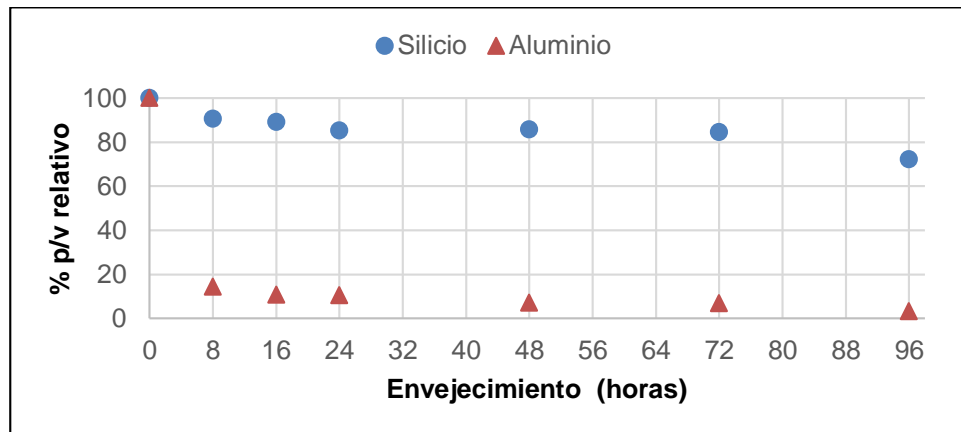
## 6.3 Síntesis

### 6.3.1 Síntesis de materiales zeolíticos sódicos. Estudio del tiempo de envejecimiento.

Al mezclar la solución **ES1** de 39.702mg/L de Si con la solución **EA1** de 42.806mg/L de Al en una relación molar Si/Al de 25, completando 29mL de crudo de reacción en el autoclave de teflón de 65mL se obtuvieron sólidos blancos **Z1** (0h), **Z2**(8h), **Z3**(16h), **Z4**(24h), **Z5**(48h), **Z6**(72h) y **Z7**(96h) de acuerdo su envejecimiento con pesos de 0,31 a 0,36g de material, mientras que a tiempo cero de envejecimiento el sólido obtenido peso menos de 0,01g, lo cual se debe a que en el proceso de maduración los granos formados son de tamaño pequeño y a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento se van fijando más tetraedros

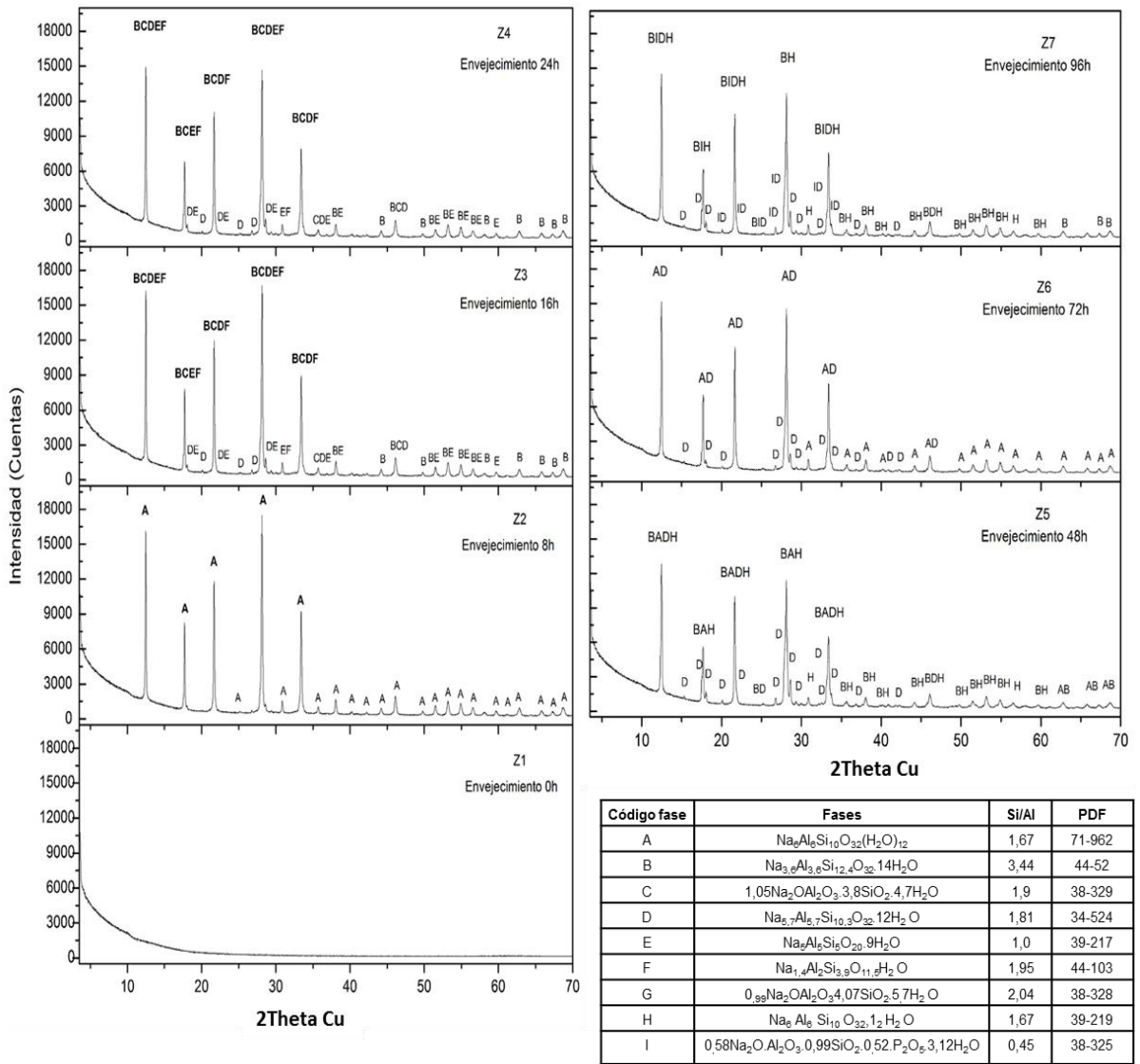
de la solución a los granos y así aumenta la masa. En el caso del análisis de los filtrados por **FRX** mostraron que el porcentaje de aluminio agregado en el muestra disminuye al aplicar envejecimiento (en los seis materiales de **Z2** al **Z7**) hasta consumirse cerca del 96,7% del agregado, mientras que el porcentaje de silicio presente en la muestra disminuye solo hasta el 28,9% ver **Figura 9**. Lo anterior es un indicio de que el material sintetizado posee una relación molar Si/Al cercana a 2 y que después de terminado el proceso de síntesis el silicio residual es alto, por esto se hace necesario la búsqueda de un modelo de síntesis que permita emplear el silicio sin reaccionar el cual trataremos más adelante.

**Figura 9.** Análisis por **FRX** de los filtrados de **Z1**, **Z2**, **Z3**, **Z4**, **Z5**, **Z6** y **Z7**.



Los resultados de **DRX** para los sólidos **Z1**, **Z2**, **Z3**, **Z4**, **Z5**, **Z6** y **Z7** se muestran en la **Figura 10**, evidenciando que en **Z1** (0h de envejecimiento) el material no posee fases cristalinas con hábito que pueda ser detectado por el difractómetro. La muestra **Z2** (8h envejecimiento) mostró la presencia de la fase de zeolita Na-P con *PDF 71-962* ( $a=10,04300\text{Å}$ , I4 y Si/Al de 1,67), esta fase se reporta en la literatura sintetizada con tiempos de envejecimiento de 1-4 días, tiempos mayores a los logrados en este trabajo (Hansen, *et al.*, 1993; Khodabandeh & Davis, 1997; Bohra, *et al.*, 2014).

**Figura 10.** Datos DRX de las muestras Z1, Z2, Z3 Z4, Z5 Z6 y Z7



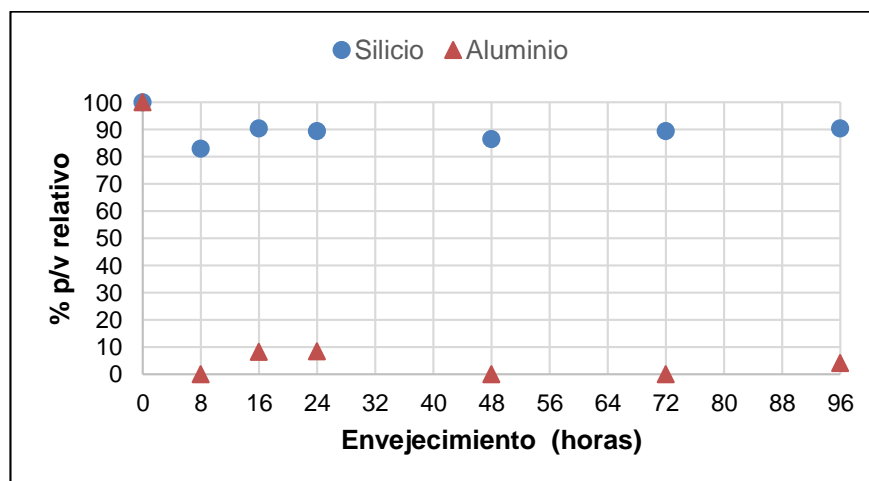
A tiempos de envejecimiento de 16, 24, 48, 72 y 96h se comenzó a observar una dinámica de formación-transformación de varios tipos de fases zeolíticas tipo Na-P de diferente relación Si/Al, entre las cuales, se observó la formación de la fase zeolítica tipo Na-P con *PDF* 34-524 la cual tiene relación Si/Al de 1,81, grupo espacial tetragonal y constantes de celda de A=10,11Å y B=9,82Å. Esta fase permaneció estable durante el aumento del tiempo de envejecimiento y además se evidenció un aumento leve en la intensidad de sus picos característicos acorde

aumentaba el tiempo de envejecimiento, lo que sugiere que el aumento del tiempo de envejecimiento favorece levemente la formación de esta fase zeolítica.

### 6.3.2 Síntesis de materiales zeolíticos sodio-amonio. Estudio del tiempo de envejecimiento.

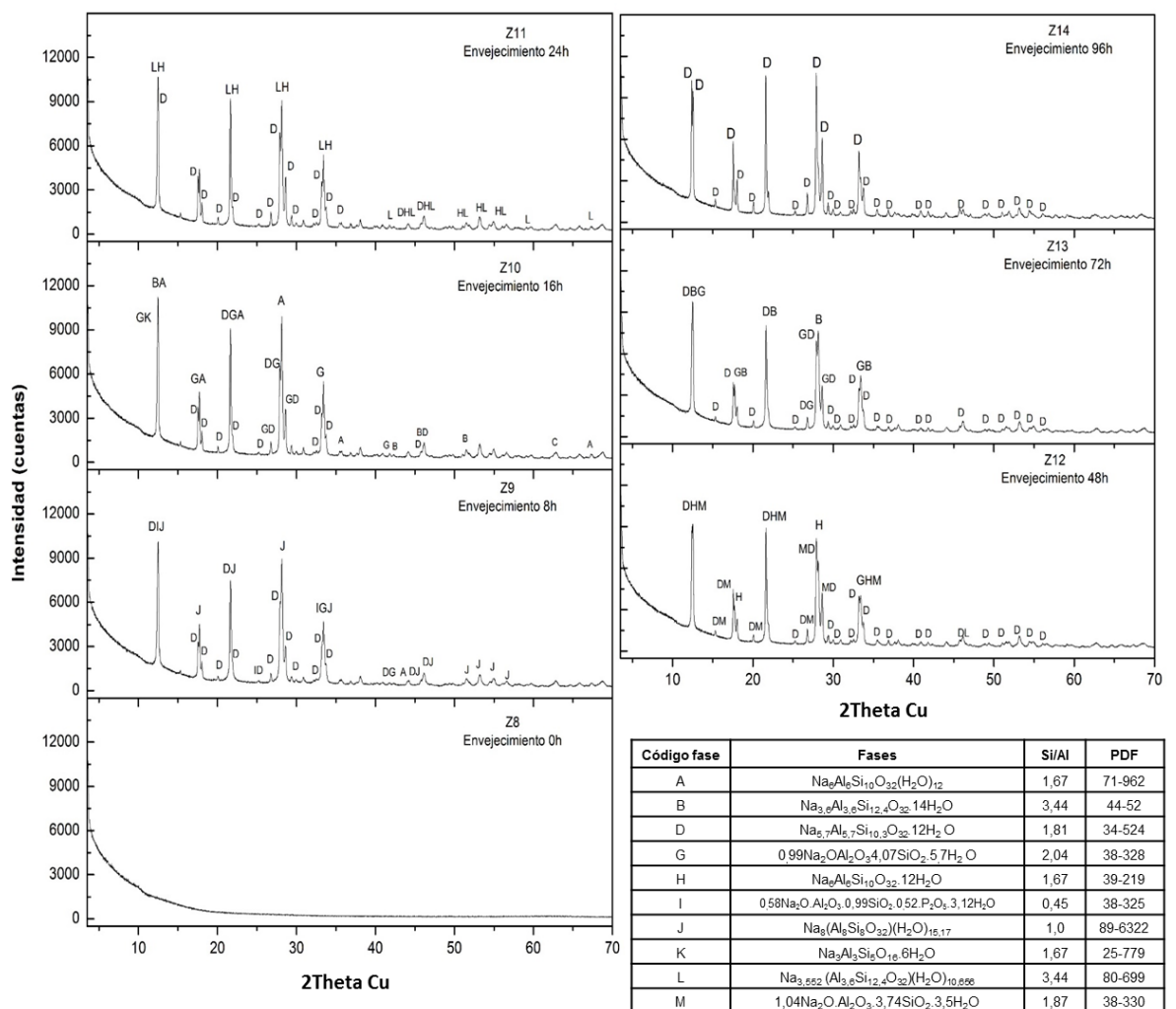
Al mezclar la solución **ES2** de 39.115mg/L de Si con la solución **EA1** de 42.806mg/L de Al en una relación molar Si/Al de 25, completando 29,4mL de crudo de reacción en el autoclave de teflón de 65mL se obtuvieron sólidos blancos **Z8** (0h), **Z9**(8h), **Z10**(16h), **Z11**(24h), **Z12**(48h), **Z13**(72h) y **Z14**(96h) de acuerdo a su envejecimiento con pesos de 0,33 a 0,39g, 6 materiales, mientras que a tiempo cero de envejecimiento el sólido obtenido peso menos de 0,01g igual que para el material **Z1**. En el caso del análisis de los filtrados por **FRX** mostraron que el porcentaje de aluminio agregado en el muestra disminuye al aplicar envejecimiento (en los seis materiales de **Z2** al **Z7**) hasta consumirse cerca el 100% del agregado, mientras que el porcentaje de silicio presente en la muestra disminuye solo hasta el 16,9% (para 8h de envejecimiento) ver **Figura 11**. Lo anterior es un indicio de que el material sintetizado posee una relación molar Si/Al cercana a 2 aunque el porcentaje de silicio consumido en **Z9** es menor que cuando la zeolita se sintetizo a partir del silicato de sodio sin amonio.

**Figura 11.** Análisis por **FRX** de los filtrados de **Z1**, **Z2**, **Z3** **Z4**, **Z5** **Z6** y **Z7**.



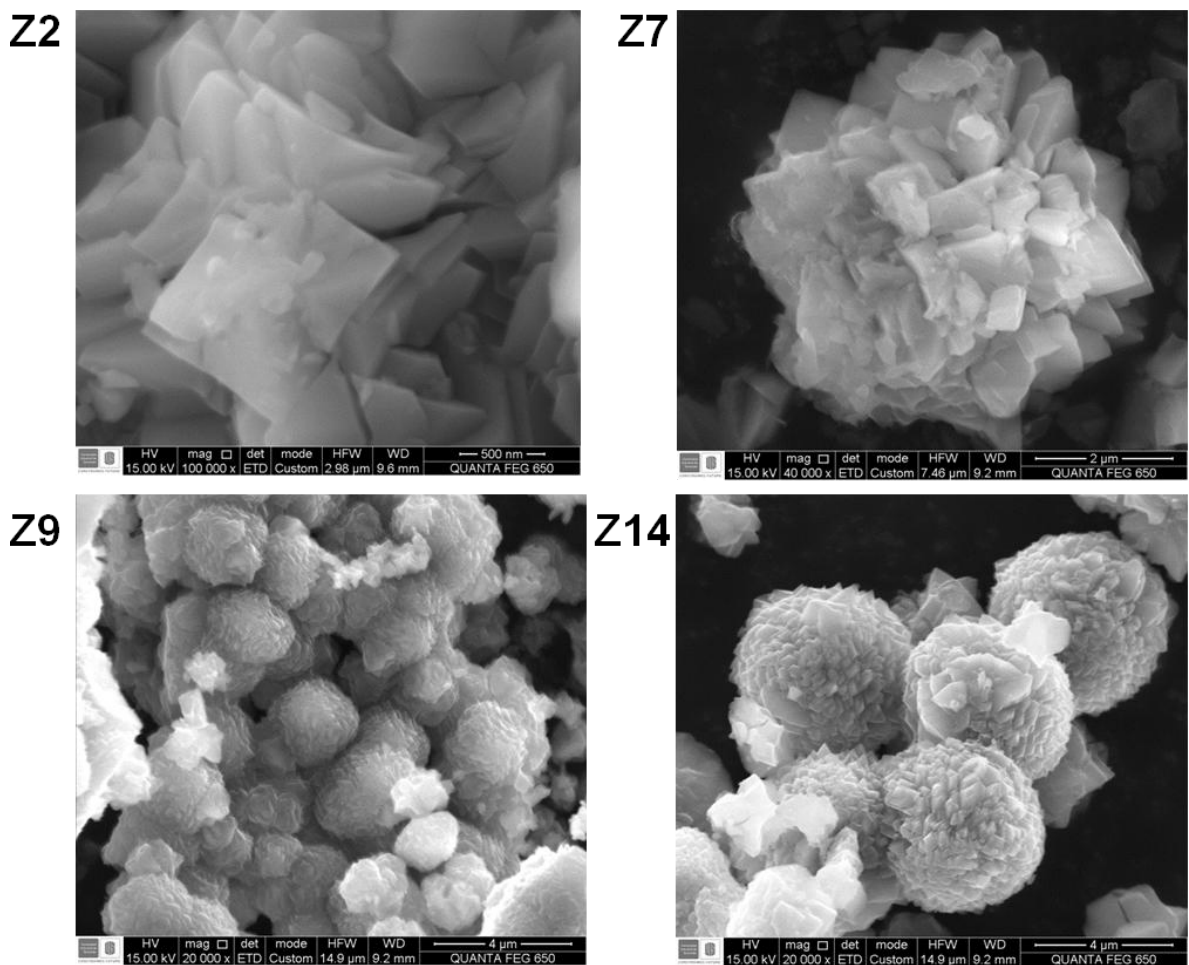
Los resultados de **DRX** para los sólidos **Z8**, **Z9**, **Z10**, **Z11**, **Z12**, **Z13** y **Z14** se muestran en la **Figura 12**, evidenciando que en **Z8** (0h de envejecimiento) es amorfo debido a que no posee fases cristalinas con hábito que puede ser detectado por el difractómetro. A 8h de envejecimiento (**Z9**) se identificaron cinco fases de zeolita tipo P, las cuales presentan relaciones Si/Al variadas entre 1,0 y 3,6. Al aumentar el tiempo de envejecimiento de 8 a 72h (de **Z9** a **Z13**), se evidenció como los picos correspondientes a la fase zeolítica con *PDF 34-524* presentaron un aumento relativo de intensidad y los de las demás fases disminuían hasta **Z14** la fase es mayoritaria.

**Figura 12.** Datos **DRX** de las muestras **Z1**, **Z2**, **Z3**, **Z4**, **Z5**, **Z6** y **Z7**



Teniendo en cuenta lo descrito anteriormente para la síntesis de la zeolita Na-P se puede acentuar que la fase se obtiene a bajos tiempo de envejecimiento (8h) al mezclar silicio disuelto con NaOH a 39.712mg/L derivado de sílice de desecho y solución de aluminio a 42.806mg/L solubilizado a partir de aluminio post-consumo en una relación molar Si/Al de 25, además que al preparar una solución silicio con la mezcla alcalina de amonio-sodio (solución silicio de 39.115mg/L) se obtiene materiales con buena morfología cristalina y se logra llegar a observar la evolución estructural de una fase cúbica a una tetragonal. (Ver **Figura 13**).

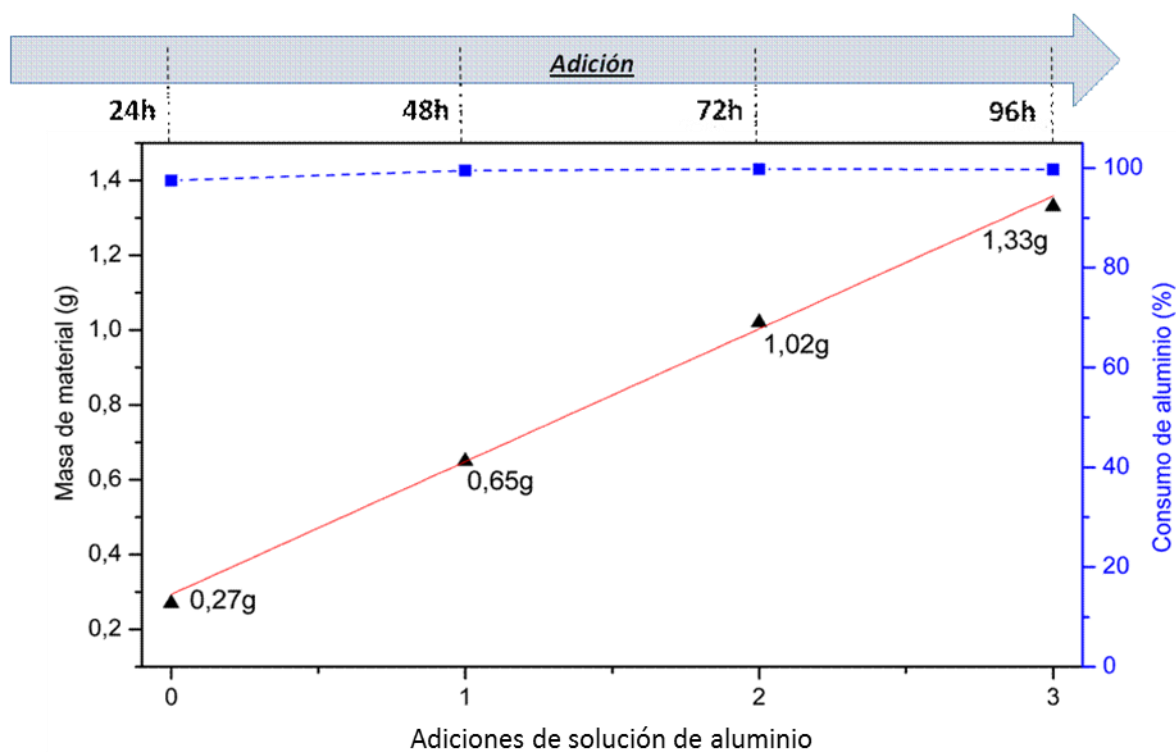
**Figura 13.** Imágenes obtenidas por **SEM** para las zeolitas sódicas (**Z2, Z7**) y para las sódicas-amonio (**Z9 y Z14**).



### 6.3.3 Síntesis de materiales zeolíticos por adición.

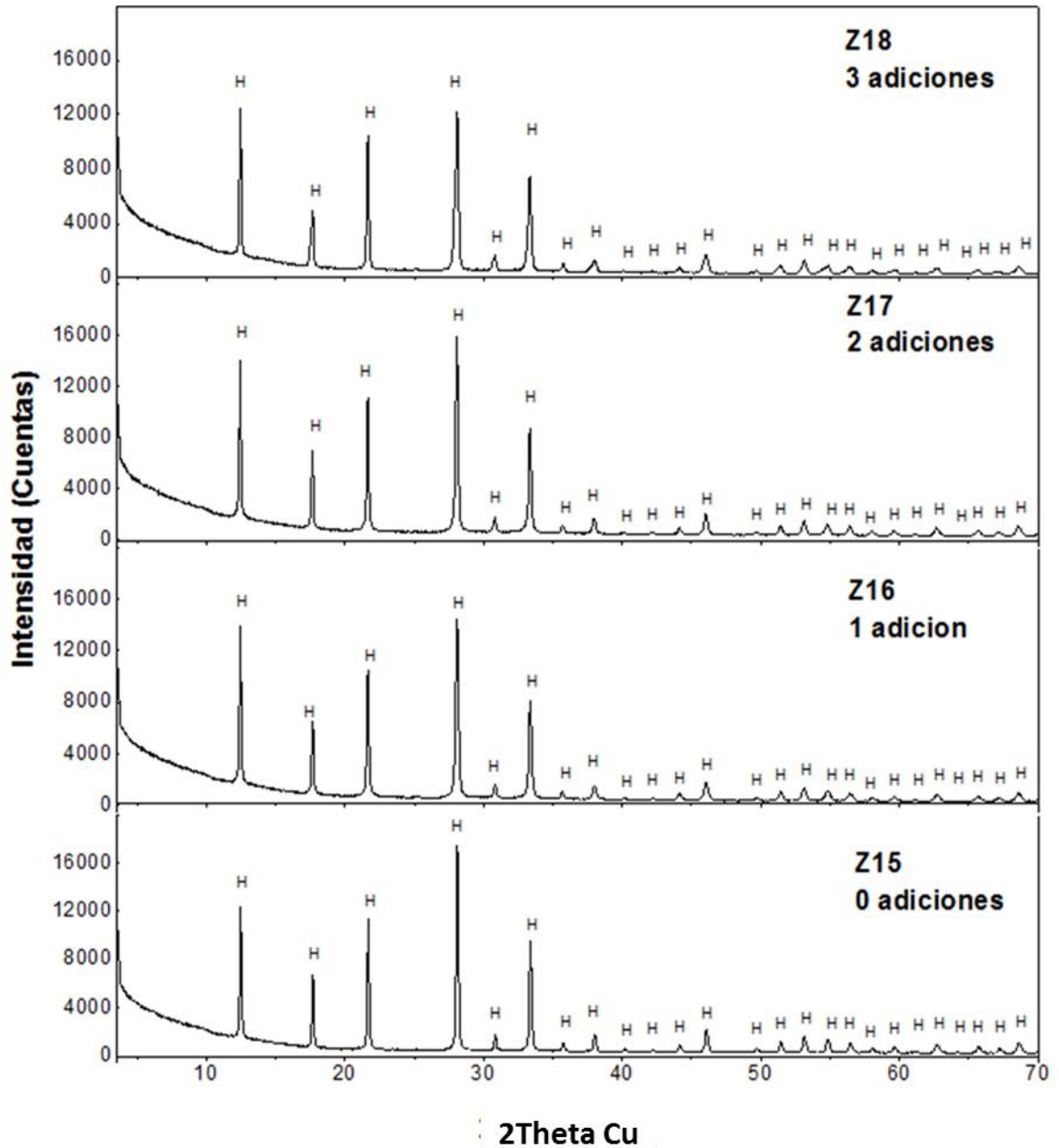
Teniendo en cuenta el bajo contenido de silicio consumido en los materiales sintetizados previamente (**Z1** a **Z14**), se diseñó un estudio por adición partiendo de la mezcla **ES1** de 39.702mg/L de Si con la solución **EA1** de 42.806mg/L de Al en una relación molar Si/Al de 25, completando 29,4mL de crudo de reacción en el autoclave de teflón de 65mL y al término de cada periodo de envejecimiento se agregó 1mL de solución **EA1** de 42.806mg/L de Al cada 24h, obteniendo los materiales **Z15**(0mL), **Z16**(1mL), **Z17**(2mL) y **Z18**(3mL), evidenciando que el aluminio agregado durante el proceso se consumió en su totalidad, que era el efecto esperado si el aluminio es el reactivo limite en la formación de la fase zeolítica tipo P, esto se confirma con el aumento lineal de la masa de sólido obtenido después del proceso de síntesis. Ver **Figura 14**.

**Figura 14.** Diagrama de los materiales **Z15**(0mL), **Z16**(1mL), **Z17**(2mL) y **Z18**(3mL).



Adicionalmente se confirma el efecto reactivo límite del aluminio con la información obtenida de **DRX** en la que los materiales evidenciaron la presencia de una fase zeolítica del tipo Na-P con *PDF 39-219* (zeolítica  $Na_6Al_6Si_{10}O_{32} \cdot 12H_2O = H$ ) como única fase, ver **Figura 15**.

**Figura 15.** Perfiles de la muestras **Z15, Z16, Z17 y Z18**.



Los perfiles correspondientes a cada muestra fueron indexados empleando el todos en celdas cúbicas con dimensiones de aproximadamente 10,05Å. El resultado de los indexados se resume en la **Tabla 4**.

**Tabla 4.** Resultados obtenidos en el procedimiento de indexado de los perfiles de difracción obtenidos.

<b>Formulas</b>	$\text{Na}_{6,18}\text{Al}_{6,18}\text{Si}_{9,82}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_{6,18}\text{Al}_{6,18}\text{Si}_{9,82}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_{6,18}\text{Al}_{6,18}\text{Si}_{9,82}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_{6,18}\text{Al}_{6,18}\text{Si}_{9,82}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
<b>Parámetros</b>	<b>Z15</b>	<b>Z16</b>	<b>Z17</b>	<b>Z18</b>
<b>Sistema cristalino</b>	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Cúbico
<b>Constantes(Å)</b>	$a=10,0463(5)$	$a=10,0527(7)$	$a=10,0509(5)$	$a=10,0498(8)$
<b>Volumen(Å<sup>3</sup>)</b>	1013,9(2)	1015,9(2)	1015,3(2)	1015,0(2)
<b>Grupo espacial</b>	I-43M	I-43M	I-43M	I-43M
<b>Líneas indexadas</b>	26	26	26	26
<b>M<sub>20</sub></b>	127,0	65,7	141,6	62,4
<b>F<sub>26</sub></b>	97,6	52,3	98,6	59,2
<b>Densidad g/cm<sup>3</sup></b>	2,22	2,22	2,22	2,22

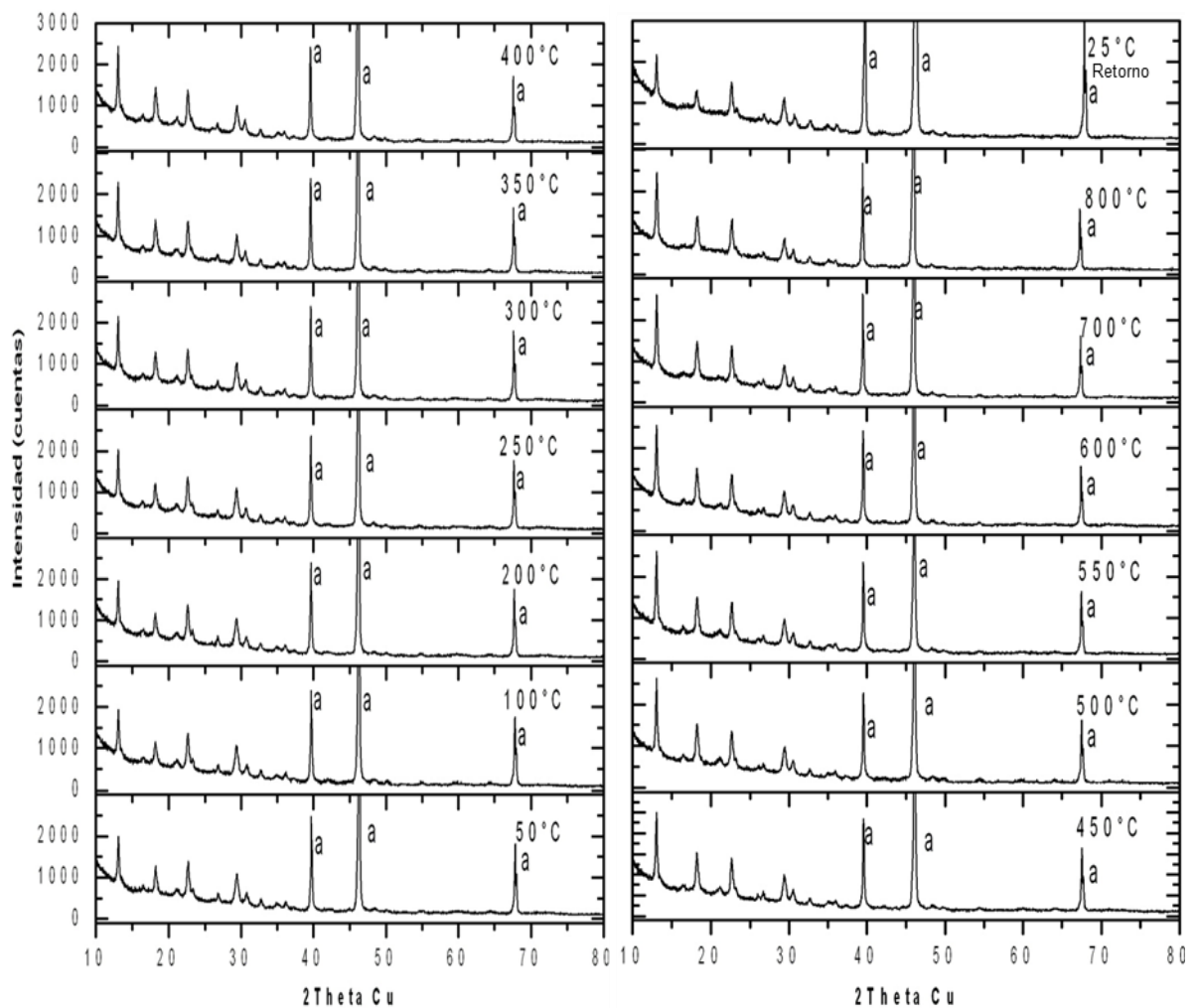
El análisis elemental de la muestra **Z18** evidencio que la fase obtenida contiene solo silicio, aluminio y sodio, además de una relación molar Si/Al de 1,59 característico de una zeolita Na-P1 (Hansen, *et al.*, 1993), otro factor importante que define la calidad de la zeolita en la relación Na/Al que para materiales usados en intercambio estructural se recomienda sea 1,0, para este caso fue de 1,09, Ver **Tabla 5**.

**Tabla 5.** Composición elemental por FRX para el material **Z18**.

<b>Elemento</b>	<b>Porcentaje</b>
<b>Si</b>	20,29
<b>Al</b>	12,23
<b>Na</b>	11,38
<b>Materia perdida a 905°C</b>	18,00
<b>Si/Al molar</b>	1,59
<b>Na/Al molar</b>	1,09
<b>Unidades T</b>	16,00

Tras confirmar la formación de la fase zeolítica tipo Na-P cúbica se realizó un estudio para establecer su estabilidad estructural a altas temperaturas, obteniendo los perfiles descritos en la **Figura 16** a partir de los cuales se puede confirmar la gran estabilidad térmica del material zeolítico sintetizado, que representa mejores resultados a los reportados por *Huo* y colaboradores, en el que la fase zeolítica cúbica se transforma a fases de menor simetría como la tetragonal y ortorrómbica, formando fases afines a la Filipsita (*Huo, et al., 2013*).

**Figura 16.** Análisis de altas temperaturas de Z18, empezando en 50°C y finalizando en 25°C, picos "a" porta-muestra.



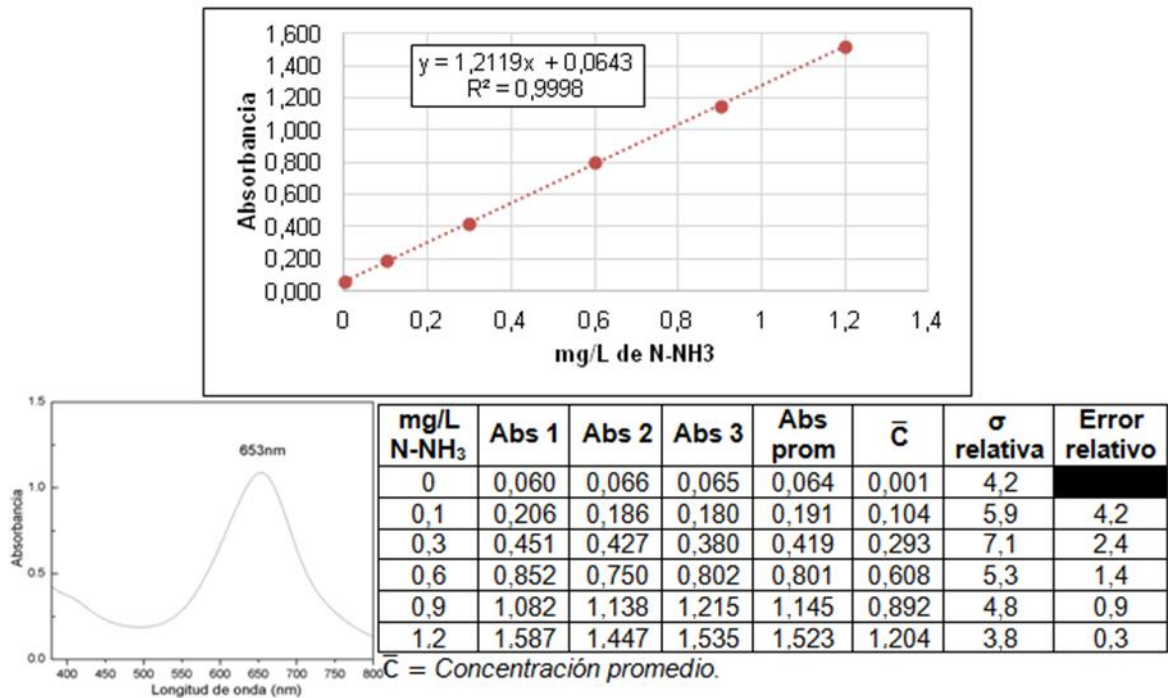
## 6.4 Aplicación de las zeolitas Na-P como intercambiadores de NH<sub>4</sub>.

Tras confirmar las variables de síntesis de la zeolita Na-P, se planteó el estudio de su capacidad de intercambio catiónico en muestras de gallinaza, para tal fin se inició este estudio por la aplicación del método reportado por (Bower & Holm-Hansen, 1980; Clesceri, *et al.*, 1999) obteniendo los resultados descritos a continuación.

### 6.4.1 Verificación del método UV-VIS para N-NH<sub>3</sub>.

Partiendo de las soluciones patrón de NH<sub>4</sub>Cl a concentraciones de 0, 0,1, 0,3, 0,6, 0,9, 1,2 y 1,5mg/L de N-NH<sub>3</sub>, medidas por triplicado bajo la longitud de máxima observancia de 653nm se obtuvieron los resultados descritos en la **Figura 17**. A partir de los cuales se puede concluir que el método presenta buena linealidad ( $R^2 = 0,9998$ ), precisión aceptable ( $\sigma$  menor que 10) y una exactitud aceptable (error relativo menor a 2 para concentraciones superiores a 0,1mg/L).

**Figura 17.** Resultados de verificación del método **UV-VIS** para N-NH<sub>3</sub>.



#### 6.4.2 Intercambio iónico con cloruro de amonio y nitrato de amonio

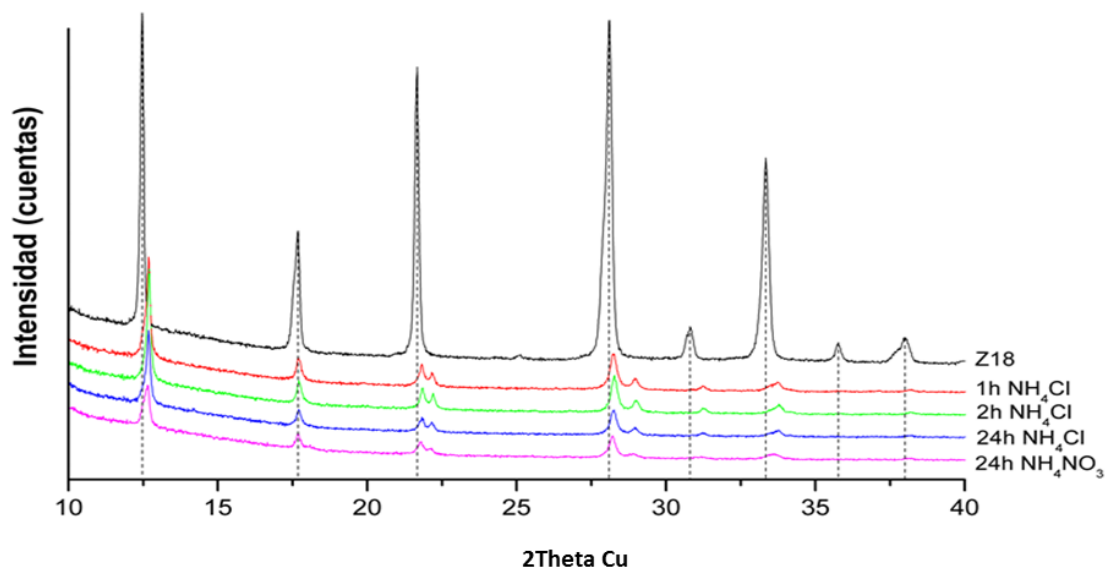
Partiendo de 0,1g de **Z18** activada a 300°C y mezclada con 25mL de una solución a 280mg/L de N-NH<sub>3</sub> se obtuvieron los resultados resumidos en la **Tabla 6**, calculando la capacidad aniónica máxima por basados en el porcentaje de aluminio presente en la **Z18**.

**Tabla 6.** Resultados obtenidos en los intercambios realizados empleando soluciones sintéticas de nitrógeno amoniacal.

$0,1g\ Z18 * \frac{12,23g\ Al}{100g\ Z18} * \frac{1mol\ anionica}{26,98g\ Al} = 4,53 \times 10^{-4} moles\ anionicas = A$						
Muestra	Tiempo (h)	mol inicial en los 25mL	Moles finales en la solución N-NH <sub>3</sub>	Moles fijadas por 0,1g de Z18 =(B)	%inter-cambio	% de saturación en Z18 (B/A*100)
NH <sub>4</sub> Cl 1h	1	5,00E-04	1,53E-04	3,47E-04	69,5	76,60
NH <sub>4</sub> Cl 2h	2	5,00E-04	1,75E-04	3,25E-04	65,0	71,74
NH <sub>4</sub> Cl 24h	24	5,00E-04	1,44E-04	3,56E-04	71,2	78,59
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 24h	24	5,00E-04	1,27E-04	3,73E-04	74,6	82,33

De lo resultados anteriores se puede apreciar la alta eficiencia de la zeolita Na-P (**Z18**) para fijar nitrógeno en forma NH<sub>4</sub> es alrededor del 70%, con una capacidad de intercambio de 3,56x10<sup>-4</sup>mol por cada 0,1g de zeolita, además que el material emplea aproximadamente el 80% de su capacidad aniónica durante el proceso de intercambio. Los sólidos obtenidos después del proceso de intercambio se describen en la **Figura 18**.

**Figura 18.** Perfiles después del intercambio para **Z18**.



Como se puede observar en la **Figura 18**, en los cuatro intercambios se observó un corrimiento hacia valores de 2Theta más altos (con respecto a **Z18**), para los picos con índices de Miller (110), (112), (310), (222) y (321). La ley de Bragg ( $n\lambda=2d\text{sen}(\theta)$  o  $d=n\lambda/2\text{sen}(\theta)$ ), permite deducir que un aumento de 2theta conlleva a la reducción de las dimensiones de la celda. Además se observó la presencia de un segundo pico en 22,158(2theta) y 28,952(2theta), lo que es indicio de que la fase zeolítica Na-P está migrando de un sistema cúbico a un sistema tetragonal (Huo, *et al.*, 2013) ver **Tabla 7**.

**Tabla 7.** Determinación de las constantes de celda empleando Dicsol 06, para el material zeolítico obtenido posterior al proceso de intercambio.

Parámetros	Z18	1h NH <sub>4</sub> Cl	2h NH <sub>4</sub> Cl	24h NH <sub>4</sub> Cl	24h NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
Sistema cristalino	Cúbica	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Constantes(Å)	$a=10,0498(8)$	$a=10,005(4)$ $c= 9,728(8)$	$a= 10,009(5)$ $c= 9,730(5)$	$a= 10,007(3)$ $c= 9,708(4)$	$a= 10,007(3)$ $c= 9,708(4)$
Volumen(Å <sup>3</sup> )	1015,0(2)	973,89	974,89	972,33	972,33
M	62,4	14,1	10,1	29,8	29,8
F	59,2	16,4	10,8	21,9	21,9

## 6.5 Estudio de la fijación de nitrógeno amoniacal en una matriz de gallinaza

### 6.5.1 Caracterización fisicoquímica de la gallinaza

La caracterización fisicoquímica de la gallinaza empleada en los ensayos se realizó de acuerdo a lo planteado en la metodología. Los resultados obtenidos se resumen en la **Tabla 8**.

**Tabla 8.** Resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica de la gallinaza

Parámetros	Temperatura	Porcentaje
Masa perdida	105°C	12±1,2%
Cenizas	550°C	36±2,5%
Materia orgánica	105 a 550°C	52%

El contenido de metales se caracterizó por fluorescencia de rayos X empleando las cenizas obtenidas a 550°C. El contenido elemental se resume en la **Tabla 9**, los resultados reflejan composición de la matriz de gallinaza son 52% de materia orgánica con elementos como Ca, P, Si, Mg, Al, Fe, etc. de manera mayoritaria composición característica para estos materiales (Tiquia & Tam, 2000).

**Tabla 9.** Análisis elemental en las cenizas obtenidas en la muestra de gallinaza.

Elemento	Gallinaza a 550°C %peso	Gallinaza a 105°C %peso	Elemento	Gallinaza a 550°C %p	Gallinaza a 105°C %p
Ca	29,40	10,60	Mn	1,60E-01	5,76E-02
P	7,89	2,84	Zn	1,60E-01	5,76E-02
Si	7,16	2,58	Zn	1,60E-01	5,76E-02
K	5,63	2,03	Ti	1,50E-01	5,40E-02
Mg	3,33	1,20	Sr	4,00E-02	1,44E-02
Si	2,13	7,67E-01	Cu	2,00E-02	7,20E-03
Al	1,77	6,37E-01	Zr	9,60E-03	3,46E-03
Fe	1,29	4,64E-01	Rb	7,20E-03	2,59E-03
Na	1,12	4,03E-01	Ni	4,70E-03	1,69E-03
Cl	3,80E-01	1,37E-01	V	4,30E-03	1,55E-03

### 6.5.2 Estudio del intercambio iónico con nitrógeno amoniacal lixiviado con agua de una matriz de gallinaza

Al hacer eluir 25mL de agua tipo 1 sobre los 2g de gallinaza, se obtuvo 23mL de lixiviado de los cuales se expusieron a intercambio con **Z18**, 22,5mL, obtenido los resultados descritos en la **Tabla 10** para la cuantificación de nitrógeno antes y después del intercambio.

**Tabla 10.** Resultados obtenidos en el intercambio iónico con el material zeolítico

Ensayo	V <sub>i</sub>	mol N <sub>i</sub>	V <sub>f</sub>	mol N <sub>f</sub>	mol N fijadas por 0,1g de Z18	% intercambio de N	% de saturación en Z18
1	22,5	1,84E-04	22	1,38E-04	4,65E-05	25,3	10,3
2	22,5	1,93E-04	22	1,45E-04	4,77E-05	24,7	10,5

El porcentaje de intercambio promedio en los dos ensayos fue del 25,0%. Teniendo en cuenta la cantidad máxima de equivalentes de nitrógeno amoniacal intercambiables a 1h, se determina el porcentaje de saturación relativa de nitrógeno amoniacal en la zeolita. Como se puede observar en la **Tabla 21**, el material zeolítico solo es capaz de saturarse en un 10,4% de su capacidad máxima (o 13,5% con referencia a la registrada a 1h), indicando así que la naturaleza de los demás componentes presentes en el extracto de la gallinaza afectan la eficiencia del material como fijador de amonio.

### 6.5.3 Retención de nitrógeno amoniacal mediante fijación mecanoquímica

Con el fin de estudiar el efecto que tendría el material zeolítico Na-P en la retención de nitrógeno de carácter amoniacal en una matriz de gallinaza, se realizaron mezclas de zeolita-gallinaza a diferentes concentraciones de zeolita y se evaluó la cantidad de nitrógeno que se lixiviaba al realizarse un lavado con agua. Los resultados obtenidos se resumen en la **Tabla 11**.

**Tabla 11.** Resumen de los resultados obtenidos para cada lavado en las diferentes concentraciones de zeolita en la gallinaza.

Masa zeolita	% zeolita en 2g de gallinaza	Volumen de lixiviado (mL)	Moles de N lixiviadas	Mol de N retenido	% retención	% Saturación en Z18
0	0,0	24,0	1,44E-04	0	0,0	0,0
0,1	4,8	24,0	1,24E-04	2,03E-05	14,1	4,47
0,2	9,1	23,0	1,07E-04	3,42E-05	23,8	4,03
0,3	13,0	23,5	1,05E-04	3,90E-05	27,1	2,87
0,4	16,7	23,0	9,45E-05	4,95E-05	34,4	2,73

Como se puede observar, a mayor concentración de material zeolítico presente en la gallinaza, menor es la cantidad de nitrógeno que resulta lixiviado, obteniendo niveles de retención en el rango de 14,1 a 34,4%, sin embargo se observa que a medida que aumenta la concentración del material zeolítico en la matriz de la gallinaza, se observa que disminuye el nivel de saturación de nitrógeno alcanzado por la zeolita; esta tendencia indica que aunque no se está aprovechando el material zeolítico cuando la mezcla contiene cantidades mayores de 0,2g de la zeolita Na-P **Z18**. El bajo nivel de saturación de las zeolitas se puede deber a la presencia de iones intercambiables en la gallinaza.

#### **6.5.4 Estudio de la fijación del amonio volatilizado en gallinaza**

##### **6.5.4.1 Determinación del nitrógeno máximo volatilizado en la gallinaza**

Al finalizar el periodo del arrastre con aire en el sistema, la concentración de nitrógeno en los 70mL de solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02M fue de 2,92mg N-NH<sub>3</sub>/L lo que equivale a que 0,205mg de N-NH<sub>3</sub> fueron volatilizados en la muestra de gallinaza; de este modo se estima que la concentración de nitrógeno potencialmente volátil en la gallinaza es 0,102mg N-NH<sub>3</sub>/g gallinaza.

#### 6.5.4.2 Estudio de la zeolita Na-P en la adsorción de amonio volatilizado

Al finalizar el periodo de volatilización, el contenido de nitrógeno en los 70mL de la solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02M fue de 1,97mg N-NH<sub>3</sub>/L, lo que equivale a que 0,138mg de N-NH<sub>3</sub> fueron retirados del sistema gallinaza-zeolita.

Con referencia al N-NH<sub>3</sub> máximo volatilizable, se evidenció en este experimento que 0,1g de zeolita Na-P pueden adsorber 0,067mg de N-NH<sub>3</sub>, lo que fue equivalente a una reducción del 32,5% de las emisiones de nitrógeno por volatilización en la gallinaza. Para estas condiciones experimentales la zeolita logró alcanzar un nivel de saturación del 1,05%, es decir, 0,67mg N-NH<sub>3</sub>/g zeolita.

#### 6.5.4.3 Intercambio iónico del nitrógeno amoniacal volatilizado con el material zeolítico Na-P

Al finalizar el periodo de flujo de aire a través del sistema, se analizaron las soluciones contenidas en el balón 1 (donde ocurre el intercambio) y en el balón 2 (donde se atrapa el nitrógeno no fijado o intercambiado). Los resultados se resumen en la **Tabla 12**.

**Tabla 12.** Resultados obtenidos en el intercambio iónico con nitrógeno volatilizado

Solución de intercambio				Solución de ácido sulfúrico			
mg N-NH <sub>3</sub> /L	V	moles N	mg N-NH <sub>3</sub>	mg N-NH <sub>3</sub> /L	V	moles N	mg N-NH <sub>3</sub>
1,4	24,5	2,45E-06	0,0343	0,3	70	1,50E-06	0,0210

La cantidad de nitrógeno volatilizable bajo estas condiciones para 2g de gallinaza fue de 0,205mg de N-NH<sub>3</sub>.

Suponiendo que no hubo pérdidas de nitrógeno en el sistema, la ecuación de balance de masas que representa el sistema es la siguiente:

$$N_{\max} \text{vol} = N_{\text{sln}} \text{Intercambio} + N_{\text{sln}} \text{Absorbedora} + N_{\text{zeo}}$$

$N_{\text{zeo}}$  = nitrógeno fijado en el material zeolítico.

En términos de miligramos de nitrógeno, la ecuación de balance es:

$$0,205\text{mg}=0,0343\text{mg}+0,0210\text{mg}+ N_{\text{zeo}}$$

Por ende el nitrógeno fijado por el material zeolítico es

$$N_{\text{zeo}}=0,205\text{mg}-0,0343\text{mg}-0,0210\text{mg} = 0,1497\text{mg}$$

El nivel de retención de nitrógeno volatilizado empleando intercambio iónico con el material zeolítico en solución acuosa es por ende del 73,0%. El nivel de saturación del material es del 2,35% o de 1,497mg N-NH<sub>3</sub>/g de zeolita. El 16,7% del nitrógeno volatilizado resulta atrapado en la solución de intercambio y el 10,3% del nitrógeno volatilizado logra escapar del sistema de retención (balón 1) y es fijado por la solución absorbadora.

Como se puede apreciar, la fijación de nitrógeno amoniacal en el material zeolítico es más eficiente cuando el nitrógeno amoniacal es burbujeado en una suspensión de zeolita (1g zeolita:250mL agua) en agitación, que cuando se realiza la adsorción empleando el material zeolítico directamente sobre la corriente de aire.

## 7. CONCLUSIONES

Se logró la solubilización el silicio contenida en la sílica post-consumo empleando soluciones de NaOH 3M y 0,8NaOH-0,2NH<sub>4</sub>OH obteniendo soluciones de 39.702mg/L y 39.115mg/L respectivamente lo cual representa un porcentaje de extracción superior al 93%.

Se logró la síntesis de materiales zeolíticos tipo Na-P y Na-NH<sub>4</sub>-P empleando tiempos de envejecimiento de 8, 16, 24, 48, 72 y 96horas a 90°C, en autoclaves de teflón y a presión autógena, partiendo de geles de reacción de relación Si/Al de 25.

El aumento en el tiempo de envejecimiento 96h y la adición de amonio (reducción de sodio) en el reactivo de silicato, favoreció la formación de una zeolita tipo

tetragonal reportada con la tarjeta *PDF 34-524*, a partir de geles de reacción de relación Si/Al 25 y sometidos a un proceso de maduración de 24h.

Es posible aumentar la cantidad obtenida de material zeolítico Na-P mediante el enriquecimiento del crudo de reacción obtenido a 24h de envejecimiento, empleando porciones de solución de aluminio, sin alterar significativamente la fase zeolítica obtenida.

El material zeolítico Na-P (Z18) presentó en todos los casos una alta tendencia a intercambiar iones amonio presente en soluciones sintéticas de concentración 0,02M de nitrógeno amoniacal. Cuando se empleó  $\text{NH}_4\text{Cl}$  como fuente de nitrógeno, se alcanzaron niveles de saturación del 78,5% para. Cuando se usó  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  como fuente de nitrógeno amoniacal, se alcanzó un nivel de saturación del 82,3%.

Se logró establecer que la zeolita Na-P sintetizada tiene la capacidad de fijar el 25% del nitrógeno presente en el lixiviado de una muestra de gallinaza.

La incorporación del material zeolítico en una muestra de gallinaza presentó un efecto favorable sobre la retención de nitrógeno amoniacal. A mayor concentración del material zeolítico en la gallinaza, mayor fue la retención de nitrógeno en la misma, siendo de 14,1, 23,8, 27,1 y 34,4% para concentraciones de zeolita de 4,76, 9,09, 13,04 y 16,67% de gallinaza en la zeolita respectivamente. No obstante, al aumentar la concentración de zeolita en la gallinaza, también conllevó a una menor saturación de nitrógeno en la misma.

El material zeolítico Na-P presentó actividad como fijador de amonio volatilizado en una muestra de gallinaza. Cuando la fijación se realizó directamente sobre la corriente de aire que transporta el amoniaco, el nivel de retención fue del 32,5% y la saturación del material fue del 1,05%. Cuando la fijación se hizo haciendo burbujear la corriente de aire que contenía el amoniaco, en una mezcla de zeolita Na-P agua (0,1g en 25mL) en agitación a 750rpm, se logró fijar el 73% del

nitrógeno presente en la muestra y el material zeolítico alcanzó un nivel de saturación del 2,35%.

## **8. RECOMENDACIONES**

Se recomienda un estudio más detallado del efecto del amonio en la transición de la zeolita Na-P cúbica a la tetragonal

Realizar un estudio para detallar mejor el efecto de los cationes y componentes de la gallinaza en la capacidad de intercambio de las zeolitas Na-P.

## BIBLIOGRAFÍA

Albert, B., Cheetham, A., Stuart, J. & Adams, C., 1998. Investigations on P zeolites: synthesis, characterisation, and structure of highly crystalline low-silica NaP. *Microporous and Mesoporous Materials*, Volumen 21, pp. 133-142.

Auerbach, S. M., Carrado, K. A. & Dutta, P. K., 2003. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. New York: Marcel Dekker.

Baerlocher, C., McCusker, L. B. & Olson, D. H., 2007. *Atlas of zeolite framework types*. s.l.:Structure Commission of the international Zeolite Association. Elsevier.

Barrer, R. M., Baynham, J. W., Bultitude, F. W. & Meier, W. M., 1959. Hydrothermal Chemistry of the Silicates. Part VIII. Low- temperature Crystal Growth of Aluminosilicates, and of Some Gallium and Germanium Analogues.. *Journal of the Chemical Society*, pp. 195-208.

Bohra, S., Kundu, D. & Naskar, M. K., 2014. One-pot synthesis of NaA and NaP zeolite powders using agro-waste material and other low cost organic-free precursors. *Ceramics International*, pp. 1229-1234.

Bower, C. E. & Holm-Hansen, T., 1980. A salicylate-Hypochloride Method for determining Ammonia in Seawater. *Can. J. Fish Aquat. Sci.*, 37(1), pp. 794-798.

Braga, A. A. C. & Morgon, N. H., 2007. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Química Nova*, pp. 178-188.

Clesceri, L. S., Greenberg, A. E. & Eaton, A. D., 1999. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. s.l.:American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation.

Cundy, C. S. & Cox, P. A., 2005. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, Volumen 82, p. 1-78.

Du, Y., Shi, S. & Dai, H., 2011. Water-bathing synthesis of high-surface-area zeolite P from diatomite. *Particuology*, 9(174-178), pp. 174-178.

Håkansson, U., Fälth, L. & Hansen, S., 1990. Structure of a High-Silica Variety of Zeolite Na-P. *Acta Crystallographica*, Volumen 46, pp. 1363-1364.

Hansen, S., Fälth, L. & Andersson, S., 1981. Structural Relationships in Tetrahedral Frameworks: Reflections on Cristobalite. *Journal of Solid State Chemistry*, pp. 137-141.

Hansen, S., Håkansson, U. & Fälth, L., 1990. Structure of Synthetic Zeolite Na-P2. *Acta Crystallographica*, Volumen 46, pp. 1361-1362.

Hansen, S., Hakansson, U., Landa, C. A. R. & Fäilth, L., 1993. On the crystal chemistry of NaP zeolites. *Zeolites*, pp. 276-280.

Huo, Z. y otros, 2012. Synthesis of zeolite NaP with controllable morphologies. *Microporous and Mesoporous Materials*, pp. 137-140.

Huo, Z. y otros, 2013. Thermal study of NaP zeolite with different morphologies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volumen 111, pp. 365-369.

Khabuanchalad, S., Khemthong, P., Prayoonpokarach, S. & Wittayakun, J., 2008. Transformation of zeolite NaY synthesized from rice husk silica to NaP during hydrothermal synthesis. *Suranaree Journal of Science and Technology*, 15(3), pp. 225-231.

Khodabandeh, S. & Davis, M. E., 1997. Zeolites P1 and L as precursors for the preparation of alkaline-earth zeolites. *Microporous Materials*, pp. 347-359.

Nery, J. G., Mascarenhas, Y. P. & Cheetham, A. K., 2003. A study of the highly crystalline, low-silica, fully hydrated zeolite P ion exchanged with (Mn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) cations. *Microporous and Mesoporous Materials*, pp. 229-248.

Pal, P., Das, J. K., Das, N. & Bandyopadhyay, S., 2013. Synthesis of NaP zeolite at room temperature and short crystallization time by sonochemical method. *Ultrasonics Sonochemistry*, Volumen 20, pp. 314-321.

- Park, M. y otros, 2005. Characteristics of nitrogen release from synthetic zeolite Na-P1 occluding NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. *Journal of Controlled Release*, Volumen 106, pp. 44-50.
- Querol, X., Plana, F., Alastuey, A. & López-Soler, A., 1997. Synthesis of Na-zeolites from fly ash. *Fuel*, 76(8), pp. 793-799.
- Sánchez, E. U. y otros, 2011. ZEOLITA COMO SUSTRATO EN EL CULTIVO HIDROPÓNICO DE GERBERA. *Terra Latinoamericana*, 29(4), pp. 387-394.
- Sanhueza, V., Kelm, U. & Alfaro, G., 2011. Síntesis de zeolita NaP-GIS, con diferentes morfologías, a partir de dos diatomitas. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 10(1), pp. 117-123.
- Sathupunya, M., Gulari, E. & Wongkasemjit, S., 2002. ANA and GIS zeolite synthesis directly from alumatrane and silatrane by sol-gel process and microwave technique. *Journal of the European Ceramic Society*, Volumen 22, pp. 2305-2314.
- Taylor, A. M. & Roy, R., 1964. Zeolite studies IV: Na-P zeolites and the ion-exchanged derivatives of tetragonal Na-P. *The American Mineralogist*, Volumen 49, pp. 656-682.
- Teixeira, S. C. G., Mathias, L. & Canela, M. C., 2003. Recuperação de sílica-gel utilizando processos oxidativos avançados: uma alternativa simples e de baixo custo. *Química Nova*, Volumen 26, pp. 931-933.
- Tiquia, S. & Tam, N., 2000. Fate of nitrogen during composting of chicken litter. *Environmental Pollution*, Volumen 110, pp. 535-541.
- Wang, Y.-F., F.Lin & Pang, W.-Q., 2007. Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 142, pp. 160-164.
- Wang, Y. & Lin, F., 2009. Synthesis of high capacity cation exchangers from a low-grade Chinese natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 166, pp. 1014-1019.
- Wang, Y., Lin, F. & Pang, W., 2008. Ion exchange of ammonium in natural and synthesized zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 160, pp. 371-375.