

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA APLICACIÓN DE ZEOLITA NATURAL (ORIGINAL Y
MODIFICADA) EN LA REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS POR
HIDROCARBUROS**

GLADYS CRISTINA PINTO SANTAMARÍA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
MAESTRÍA EN QUÍMICA AMBIENTAL
BUCARAMANGA
2016**

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA APLICACIÓN DE ZEOLITA NATURAL (ORIGINAL Y
MODIFICADA) EN LA REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS POR
HIDROCARBUROS**

**Trabajo de Grado para Optar al Título de
Magister en Química Ambiental**

GLADYS CRISTINA PINTO SANTAMARÍA

Director:

**CARLOS ALBERTO RIOS REYES
Geólogo, Ph.D.**

Codirector:

**LUZ YOLANDA VARGAS FIALLO
Química MSc.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
MAESTRÍA EN QUÍMICA AMBIENTAL
BUCARAMANGA
2016**

AGRADECIMIENTOS

La autora expresa sus agradecimientos a:

A Dios todo poderoso primero.

A los directores, Dr. Carlos Alberto Ríos Reyes y MSc. Luz Yolanda Vargas Fiallo por su orientación, comprensión y sus enseñanzas. Así como al GIGBA y al Laboratorio de Consultas Industriales.

A los calificadores, Dra. Andrea Carolina Cabanzo y Dr. José Antonio Henao por sus importantes observaciones y sus oportunas intervenciones durante la ejecución del proyecto.

A la Dra. Ángela Montaña, coordinadora del programa de maestría quien invirtió tiempo y proporcionó importante colaboración en el desarrollo exitoso del presente trabajo; así como a Elizabeth Bravo, secretaria del programa de posgrado en ambiental de la escuela de química.

Al equipo del Laboratorio Químico de Suelos en cabeza de su directora, la profesora Rosa Claudia López. Por el apoyo en todo sentido y en especial por la oportunidad de aprender tanto al ser miembro activo de sus labores cotidianas. También a los nuevos profesionales de Maestría en química ambiental, Sandra Milena Cadena, Lina Fernanda Jaimés Cote, María Soledad Alzate Moncada, Doris Patricia Velandia Rivera, Marlene Reyes y Martha Cecilia Vega con quienes compartí no sólo el espacio de enseñanza y práctica, sino quienes también fueron un apoyo en lo personal.

Muy especialmente a mi padre, Rafael Pinto (QEPD); familia y amigos que me llevaron con paciencia hacia la calma, y siempre me impulsaron para poder culminar éste proceso de formación especialmente cuando se tiene una enfermedad como la esquizofrenia.

Finalmente, a todas las personas que de una u otra manera contribuyeron al proyecto y que, aunque no se mencionen, saben que tienen un pedacito del éxito obtenido.

DEDICATORIA.....

El libro "Manual del Guerrero de la Luz" (de Paulo Coelho), menciona:

"En cada uno de nosotros vive un guerrero de la luz,
alguien capaz de escuchar el silencio de su corazón,
de aceptar sus derrotas sin dejarse abatir
y de alimentar la esperanza,
en medio del cansancio y el desaliento...

No siempre son valientes ni actúan correctamente,
sufren por cosas inútiles, a veces se consideran incapaces de crecer
y con frecuencia se creen indignos de cualquier bendición o milagro...

Por eso son guerreros de luz, porque se equivocan,
porque buscan una razón y no se detienen hasta encontrarla."

Éste documento fue elaborado con perseverancia y esperanza
No solo como requisito para el otorgamiento del título de posgrado,
Sino con la idea firme de que las cosas pueden cambiar y que podemos remediar el
daño hecho.

Por eso lo dedico a todos aquellos que coinciden en el pensamiento expresado,
y que aún con enfermedades, factor económico y factor social en contra
han culminado y ejercido su labor profesional en consciencia,
pues siempre se necesitan más corazones dispuestos
y menos mentes maquiavélicas.

Gladys Cristina Pinto S.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA	18
2. JUSTIFICACIÓN.....	19
3. OBJETIVOS.....	20
3.1 OBJETIVO GENERAL	20
3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	20
4. ANTECEDENTES.....	21
5. MARCO TEÓRICO	22
5.1 ZEOLITA Y SUS CARACTERÍSTICAS.....	22
5.1.1 Generalidades.....	22
5.1.2 Estructura.....	22
5.1.3 Propiedades de las Zeolitas.....	24
5.1.4 Usos.....	25
5.2 MODIFICACIÓN DE ZEOLITAS	26
5.2.1 Desaluminación	26
5.2.2 Activación Térmica.....	26
5.2.3 Adición de Surfactante	27
5.3 CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS	28
5.4 HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO (TPH).....	28
5.4.1 Método Gravimétrico.....	29

6. METODOLOGÍA	30
7. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS	38
7.1 TRATAMIENTO ÁCIDO	41
7.2 PERFILES DE FTIR.....	46
7.3 PERFILES RMN DE ²⁷ Al y ²⁹ Si.....	47
7.4 ANÁLISIS BET.....	53
7.5 ESTUDIO MORFOLÓGICO.....	56
7.6 ANÁLISIS DE LA MODIFICACIÓN	58
7.7 IMPREGNACIÓN DE LA ZEOLITA MODIFICADA CON SURFACTANTE	60
7.8 DISEÑO Y PUESTA EN PRÁCTICA DE UNA MATRIZ EXPERIMENTAL	63
8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	71
9. CONCLUSIONES	74
10. RECOMENDACIONES.....	76
BIBLIOGRAFÍA.....	77
ANEXOS	82

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Caracterización por DRX del material de partida.....	39
Tabla 2. Caracterización por FRX del material de partida.	40
Tabla 3. Caracterización por DRX del material tratado.	42
Tabla 4. Caracterización por FRX del material tratado.	45
Tabla 5. Relación Si/Al calculada por RMN.....	53
Tabla 6. <i>Características de la muestra de suelo.</i>	63
Tabla 7. Tabla de resumen del diseño experimental planteado.	64
Tabla 8. Valores de pH de las mezclas de remediación.	67
Tabla 9. Resultados de la medición de TPH.....	69
Tabla 10. ANOVA de un factor para los datos obtenidos en el diseño factorial completamente al azar 2x2x4.	69
Tabla 11. Prueba de Tukey para el diseño 2x2x4 planteado.	70
Tabla 12. Resultados comparables con el valor HSD para establecer diferencias entre tratamientos.	70

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Formación de 3 zeolitas comunes de unidades primarias de SiO ₄ y AlO ₄	23
Figura 2. Formula molecular del CTAB.	28
Figura 3. Material zeolítico donado por ZEOCOL.	38
Figura 4. Perfiles de difracción del material zeolítico de partida, donado por ZEOCOL.	38
Figura 5. Montaje para tratamiento ácido de zeolita pulverizada (material de partida)	41
Figura 6. Comparación de los perfiles de difracción antes y después del tratamiento ácido.	44
Figura 7. Comparación de los perfiles de IR antes (izq) y después (der) del tratamiento ácido.	46
Figura 8. Ambientes químicos del aluminio con el silicio en una zeolita visto a través de un estudio de RMN.	48
Figura 9. Espectro de RMN de los núcleos de ²⁹ Si y ²⁷ Al en el material de partida.	49
Figura 10. Espectro de RMN de los núcleos de ²⁹ Si y ²⁷ Al en la zeolita tratada. ...	50
Figura 11. Aspecto del proceso de deconvolución de las señales de RMN para el material de partida.	51
Figura 12. Aspecto del proceso de deconvolución de las señales de RMN para la zeolita tratada.	52
Figura 13. Isotermas de adsorción para área superficial y distribuciones de volumen y tamaño de poro del material zeolítico de partida.	54

Figura 14. Isotermas de adsorción para área superficial y distribuciones de volumen y tamaño de poro de la zeolita tratada.	55
Figura 15. <i>Micrografías de muestra de partida (zeolita ZEOCOL), de 1µm, 20µm, 200µm y 1mm.</i>	56
Figura 16. Micrografías de muestra de material tratado de 3µm, 5µm, 10µm y 100µm.	57
Figura 17. (a) Ordenamiento de las unidades estructurales de la clinoptilolita, vista perpendicular al eje cristalográfico c. (b) Vacancias por remoción de aluminio en sitios T2.....	58
Figura 18. Ordenamiento de las unidades estructurales de una clinoptilolita sódica, vista. (a) ampliación de la primera vista. (b) Vacancias por remoción de aluminio en sitios T2.....	59
Figura 19. Espectro FTIR de la zeolita impregnada con CTAB.....	61
Figura 20. Isotermas de adsorción para área superficial y distribuciones de volumen y tamaño de poro de la zeolita impregnada con CTAB.	61
Figura 21. Formación de monocapa (A) y bicapa (B) de surfactante catiónico en la superficie de una zeolita ácida.	62
Figura 22. Muestra de suelo tamizada para ensayos de remediación.	63
Figura 23. Apariencia de la muestra de suelo contaminada.	64
Figura 25. Representación de la extracción por soxhlet.....	66
Figura 26. Apariencia de la película de hidrocarburo extraído para la cuantificación gravimétrica.	66
Figura 27. Curvas del comportamiento de las mezclas zeolita-suelo en la absorción a un pH dado.	68

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. ECUACIÓN PARA EL CÁLCULO DE LA RELACIÓN Si/Al APARTIR DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR RMN	83
ANEXO B. TABLA DE COEFICIENTES PARA LA PRUEBA ESTADÍSTICA DE TUKEY	84
ANEXO C. DIFRACTOGRAMA DE LAS FASES IDENTIFICADAS DESPUÉS DE LA ADICIÓN DE SURFACTANTE	85
ANEXO D. INFORME EDS DE LA ZEOLITA NATURAL Y MODIFICADA	86
ANEXO E. FICHA TÉCNICA ZEOCOL.....	87
ANEXO F. FICHA DE SEGURIDAD ZEOCOL	88
ANEXO G. ESPECTRO INFRARROJO DE ACEITE MINERAL.....	89
ANEXO H. ESPECTRO INFRARROJO DE UN CRUDO PARAFINICO.....	90

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO COMPARATIVO DE LA APLICACIÓN DE ZEOLITA NATURAL (ORIGINAL Y MODIFICADA) EN LA REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS POR HIDROCARBUROS*

AUTOR: GLADYS CRISTINA PINTO SANTAMARÍA**

PALABRAS

CLAVE :ZEOLITAS NATURALES, SUELOS CONTAMINADOS POR HIDROCARBUROS, ABSORBENTES INORGANICOS, TPH, TPH POR GRAVIMETRÍA.

DESCRIPCIÓN:

Teniendo en cuenta la problemática nacional y mundial de la presencia de grandes extensiones de territorio afectadas por la contaminación de hidrocarburos producto de los derrames del crudo tanto en operaciones de producción o como accidentes en el transporte y acciones vandálicas; se desarrolló este trabajo de investigación con el fin de observar la eficiencia en la absorción del contaminante por acción de una zeolita natural bajo tres variables principales, como naturaleza de la muestra, porcentaje de absorbente en las mezclas de remediación y tiempo de contacto; tomando como valores indicadores de dicho desempeño del material, los resultados obtenidos en la medición de Hidrocarburos Totales de Petróleo (TPH) con cuantificación por gravimetría.

Se logró remoción del aluminio con un tratamiento ácido leve que también permitió retirar las interferencias del hierro; con lo cual la relación Si/Al de la zeolita se incrementó sin daño considerable a la estructura cristalina de la clinoptilolita la cual se identificó como fase mayoritaria. También se impregnó el material modificado con una sal de amonio cuaternario conocida por sus siglas en inglés como CTAB, sin mayor cambio en el área superficial, volumen y tamaño de poro del material modificado. Se simuló un derrame en una muestra de suelo caracterizada, con una mezcla 50/50 de crudo parafínico y aceite mineral y se realizaron las mediciones de TPH para las mezclas de remediación siguiendo un diseño experimental completamente al azar 2x2x4; obteniendo porcentajes de absorción del contaminante cercanos al 50%.

*Trabajo de grado.

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: PhD Carlos Alberto Rios Reyes.

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Codirector: M. Sc. Luz Yolanda Vargas Fiallo.

ABSTRACT

TITLE: COMPARATIVE STUDY OF THE APPLICATION OF NATURAL ZEOLITE (ORIGINAL AND MODIFIED) ON OIL CONTAMINATED SOIL FOR THEIR ENVIRONMENTAL RECOVERY *

AUTOR: GLADYS CRISTINA PINTO SANTAMARÍA**

KEY WORDS: NATURAL ZEOLITES, OIL CONTAMINATED SOIL, INORGANIC ABSORBENTS, TPH, GRAVIMETRIC TPH, ENVIRONMENTAL RECOVERY.

In the spheres national and global, problem of the presence of large tracts of land affected by oil pollution product oil spills both production operations or transport accidents and also vandalism; is treated with different procedures. This research, was developed to observe the absorption efficiency of the contaminant by the action of a natural zeolite under three main variables like absorbent nature, absorbent percentage in remediation mixes and contact time. It was taking as performance indicators the results obtained by measurement of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) with gravimetric quantification.

It was making aluminum removal with a soft acid treatment; this treatment also allowed removing iron interference; whereby the Si /Al ratio of the zeolite grew up without significant damage in the crystal structure of the clinoptilolite which was identified as major phase. Also, the modified material was impregnated with a quaternary ammonium salt known by its acronym in english as CTAB, without much change in the surface area, pore volume and pore size. An oil spill was simulated in a sample of soil characterized with a 50/50 mixture of paraffin oil and mineral oil; and, TPH measurements were carried out for mixtures remediation following an experimental 2x2x4 completely randomized design; obtaining contaminant absorption rates close to 50%.

*Trabajo de grado.

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: PhD Carlos Alberto Rios Reyes.

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Codirector: M. Sc. Luz Yolanda Vargas Fiallo.

INTRODUCCIÓN

Se considera que un suelo contaminado es aquél que ha superado su capacidad de amortiguación para una o varias sustancias. En consecuencia, pasa de actuar como un sistema protector a ser causa de problemas para el agua, la atmósfera y los organismos (6). Además, cuanto más tiempo permanezca un contaminante en el suelo no sólo se hacen más patentes sus efectos sobre la calidad del mismo, sino que es mayor la probabilidad de ejercer efectos tóxicos sobre la biota (6).

Los vertidos de hidrocarburos en primer lugar, destruyen la vegetación; esto se da a consecuencia de su toxicidad y de los procesos de biodegradación en el suelo que pueden dar lugar a la generación de zonas anóxicas en las raíces. Sin embargo, no sólo la respiración del suelo se afecta sino también propiedades como el pH, la conductividad, la capacidad de retención de agua, textura, etc, todo el sistema suelo se altera de tal forma que ninguna función de los microorganismos puede ser cumplida eficientemente (42).

Tomando en cuenta lo anterior, y sabiendo que el suelo y subsuelo constituyen un recurso natural difícilmente renovable; los ciclos biogeoquímicos, hidrológicos y las redes tróficas en ellos, se ven afectadas; además, el espacio donde se realizan las actividades agrícolas, ganaderas y el soporte de la vegetación se ve convertido en un ambiente hostil para cualquiera de ellas. De manera que la contaminación del recurso, no sólo inhibe la funcionalidad del mismo, sino que lo inutiliza totalmente y pone en peligro las fuentes de agua.

En el país, tras el largo conflicto con grupos armados ilegales, se ha presentado una afectación de los ductos que transportan el petróleo; esto ha derivado en grandes áreas perjudicadas por los derrames de los hidrocarburos, que se ubican en la zona alta de la llanura Araucana, en la región de la cuenca del río Catatumbo, en la llanura del valle medio y medio bajo del río Magdalena; departamentos de Santander, Cesar

y Sucre, principalmente, y en los departamentos del Putumayo y Nariño. Esto involucra zonas muy productivas en cuanto al crudo e importantes en la producción agropecuaria y con densidad de población alta.

Aparte, los proyectos exploratorios también producen un impacto ambiental en las zonas involucradas. La Agencia Nacional de Hidrocarburos (ANH), creada en el 2003, presentaba a 2008 datos de más de 100 pozos perforados bajo el alcance del proyecto de desarrollo de crudos pesados. Así que la extensión del problema de contaminación sólo para el proyecto mencionado es considerable. Debe reconocerse entonces, que todas las etapas de la exploración y explotación de los hidrocarburos causan un daño o impacto negativo en los ecosistemas del área afectada; pero al margen de identificar los cortes y lodos de perforación, las aguas de formación y los derrames de crudo como contaminantes, existen muchas más fuentes de contaminación asociadas a la operación petrolera como los fondos de tanques y aceite residual, los almacenes de combustible y otros agentes químicos tóxicos, sólo como ejemplo; lo que conmina a realizar labores de remediación y así recuperar el delicado equilibrio natural (3).

La estructura compleja y a la vez organizada de las zeolitas, ha permitido que éstas puedan usarse en eliminación de residuos radiactivos con éxito, como por ejemplo en el accidente de Chernobyl (25). También se ha utilizado en el tratamiento de efluentes residuales urbanos y agrícolas de donde extrae de manera efectiva el amoníaco y no se puede dejar de lado su buen desempeño en la adsorción de gases como los NO_x y CO_2 , cuya alta concentración atmosférica está causando peligrosos efectos para los seres humanos y el planeta en general. En la limpieza de las aguas de metales pesados también han sido usadas.

En el caso específico de los derrames de petróleo, se han usado como absorbentes las zeolitas. Éstas se consideran más convenientes que los dispersantes, solidificadores y las barreras y espumantes que tradicionalmente se usan cuando

acontece la contaminación por hidrocarburos. Las zeolitas han actuado en la remediación de las áreas afectadas con las siguientes ventajas comparativas ante un sorbente típico como el carbón activado: 1. Coadsorción con agua, posibilitada por el alto porcentaje de humedad relativa; 2. Puede ser regenerada con vapor o por calcinación; 3. Poca seguridad con respecto al riesgo de incendio. Aunque su capacidad de adsorción para la mayoría de los compuestos orgánicos es menor que para el carbón activado (1).

La zeolita usada en éste trabajo además de ser natural, cuenta con una fase mayoritaria de clinoptilolita, que está catalogada como microporosa, es decir que cuenta con poros no mayores a 2 nm, por ello se estableció una ruta para ampliar el tamaño de los poros y aumentar la hidrofobicidad del material de partida con el objetivo de hacerlo más afín con las características del contaminante; en este caso, hidrocarburos.

Tal y como se llevó a cabo, el procedimiento arrojó buenos resultados en el porcentaje de retención del contaminante, cerca del 50%; esto utilizando procedimientos de modificación relativamente sencillos y reactivos fáciles de conseguir y en proporciones que permiten procesar gran cantidad de materia prima con no tan altos costos. Además la materia prima misma, es una zeolita natural que es un mineral del cual existen grandes canteras en el continente americano y en todo el mundo. Sin embargo, para ajustar características como el bajo pH, se considera que debe llevarse con más minuciosidad la etapa de modificación por tratamiento ácido.

1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

El petróleo en el mundo está sectorizado, lo que conlleva a tener que transportarlo para su procesamiento, y ya sean barcos, camiones o ductos, se debe considerar la posibilidad de un derrame; de hecho, los mayores derrames de petróleo en el mundo se han dado en accidentes de barcos y en plataformas marinas, pero aquí en Colombia se han producido mucho más, por ataques a los ductos que lo transportan (2,30). Así pues, ya sea por los accidentes o por el proceso normal en la extracción, el problema ambiental se presenta y con él las consecuencias para todos los tipos de seres que habitan las zonas afectadas.

La compleja mezcla de hidrocarburos que representa el petróleo es difícil de degradar para los sistemas naturales por sí solos (sean estos acuáticos o terrestres) y muchos de los compuestos presentes en dicha mezcla son tóxicos para los seres vivos, siendo cancerígenos, mutagénicos o letales, por ejemplo varios PAHs y BTEX (35). El suelo y subsuelo en conjunto constituyen un recurso natural difícilmente renovable que desempeña funciones entre las que destaca su papel como medio filtrante durante la recarga del manto acuífero y la protección del mismo, también están integrados al escenario donde ocurren los ciclos biogeoquímicos, hidrológicos y las redes tróficas, además de ser el espacio donde se realizan las actividades agrícolas, ganaderas y soporte de la vegetación silvestre (33). La afectación del suelo cuando sucede un derrame, incluye procesos de intemperización y meteorización que se extienden indefinidamente en el tiempo, y como las propiedades fisicoquímicas del terreno cambian en detrimento del mismo; esto imposibilita su uso. El uso de zeolitas naturales (como la clinoptilolita), ofrece como ventajas el bajo costo y la disponibilidad en grandes cantidades en varias regiones del mundo. Además, sus excelentes propiedades mecánicas y térmicas, combinadas con su alta capacidad de sorción (26), y la habilidad de ajustar el pH del suelo, lo convierten en un material ideal para desempeñar la tarea de agente remediador en éste caso en la matriz de suelo.

2. JUSTIFICACIÓN

La contaminación por hidrocarburos en el suelo, trae consigo la aparición y aumento del carácter tóxico del mismo, principalmente para los microorganismos que lo habitan y que ejercen una importante acción reguladora que beneficia a la vida vegetal, aunque también causa daño a esta última. Es así como la presencia de compuestos químicos peligrosos, en concentraciones que superan los niveles aceptables, imprimen al suelo características negativas y riesgosas para el medio ambiente y la salud humana, respectivamente, y por supuesto, causan su inutilidad.

Son varias las tecnologías *in situ* y *ex situ*, aplicadas a la descontaminación de suelos; entre ellas están las térmicas, las fisicoquímicas y las biológicas; y el uso de cada una, está condicionado por las características del área a remediar y otras variables propias de la técnica. Gracias a sus características de alto grado de hidratación, baja densidad y un gran volumen de vacíos cuando es deshidratada, estabilidad de su estructura cristalina cuando se deshidrata, intercambio iónico, canales moleculares uniformes clasificados en los cristales deshidratados, habilidad de absorber gases y vapores, y propiedades catalíticas (5); las zeolitas, pueden ser un material atractivo para la recuperación de regiones afectadas con alta contaminación por hidrocarburos. Es sabido también, que las zeolitas crean un ambiente iónico que favorece la oxigenación del suelo, evitando la esterilidad del mismo (39), y se han utilizado zeolitas naturales como la clinoptilolita en la remoción de contaminantes en el agua (10). Todo esto, le brinda la versatilidad de aplicaciones tan grande que tiene este mineral, por lo cual ha sido llamado mineral del siglo XXI.

La eficiencia y éxito de una tecnología de remediación depende de varios factores, entre ellos, las características ambientales, tipo de suelo, tipo de contaminante y costos. Puede decirse que en el tratamiento planteado con zeolitas naturales, los factores mencionados se encuentran equilibrados.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Promover el uso de zeolitas naturales como agentes remediadores, mediante la evaluación de la eficacia de estos materiales para reducir los niveles de contaminación en suelos afectados por derrames de hidrocarburos.

3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ✓ Modificar y activar la zeolita, con el fin de aumentar la hidrofobicidad del material absorbente.

- ✓ Realizar el diseño experimental conveniente, para establecer mezclas de remediación con diferentes porcentajes de absorbente; y, contaminar una muestra de suelo simulando un derrame de hidrocarburo.

- ✓ Evaluar la capacidad de absorción de hidrocarburos en la zeolita usada, natural y modificada.

4. ANTECEDENTES

La biorremediación es para muchos, la alternativa más viable en términos del costo-beneficio (24). Sin embargo, los microorganismos como seres vivos son complejos de manejar y en ocasiones su eficiencia y población se afectan por la misma toxicidad del contaminante presente. Además, los procesos de escalado no son fáciles de realizar debido a la complejidad mencionada.

Por otro lado, uno de los medios más económicos y eficientes para la limpieza de derrames de hidrocarburos en la costa (o tierra) es el uso de sorbentes. Diferentes materiales ad y absorbentes inorgánicos y orgánicos tanto naturales como sintéticos han sido utilizados en eliminación de petróleo, los cuales incluyen perlita, vermiculita, arcilla, grafito, arena, diatomita, zeolita (19), sílice microporosa, polipropileno, espuma de poliuretano, parafina y residuos agroindustriales. La adición de materiales absorbentes en un área de derrame de petróleo facilita un cambio de fase líquida a una fase semisólida; una vez que este cambio se logra, la eliminación del aceite por el retiro de la estructura absorbente no es difícil (38). No obstante, los productos sintéticos tienen la desventaja de degradarse muy lentamente en comparación con los de origen natural (12, 40), y generalmente no se pueden regenerar.

Un material puede también ser tratado con compuestos oleofílicos e hidrofóbicos para mejorar su rendimiento (1, 12, 40, 13, 14, 20), por tanto la hidrofobicidad y oleofilidad son determinantes primarios para el éxito de los absorbentes. Otros factores importantes incluyen la retención en el tiempo, la recuperación de petróleo de absorbentes, la cantidad de aceite absorbido por unidad de peso de adsorbente, y la reutilización y la biodegradabilidad del absorbente (15).

La descripción anterior, proporciona el marco para la utilización de la zeolita (modificada o no), en la remoción de hidrocarburos del suelo.

5. MARCO TEÓRICO

5.1 ZEOLITA Y SUS CARACTERÍSTICAS

5.1.1 Generalidades. La zeolita es un mineral que se forma de manera natural, pero que también puede ser sintetizado. Se originó por fenómenos geológicos de transformación a través de millones de años y en general puede resumirse que las zeolitas son el resultado de la reacción de aguas alcalinas, con ceniza volcánica depositada (26).

El término zeolita, fue acuñado por el mineralogista sueco A. F. Cronstedt, quien observó en 1756 el fenómeno de intumescencia en el mineral y lo llevó a bautizarlo con éste nombre cuyas raíces griegas significan: zein=hirviente, y lithos= piedra. Estudios sistemáticos sobre su hidratación y propiedades químicas comenzaron a realizarse desde el siglo diecinueve, sin embargo no fue sino hasta alrededor de 1920 con la disponibilidad de uso de los rayos X que se pudo iniciar el estudio estructural de la piedra y en 1930 se determinó la estructura de la zeolita analcima. Se comercializan zeolitas desde 1954 gracias a la intervención e investigaciones de la Union Carbide Corporation (23). Se conocen cerca de 34 tipos de zeolitas naturales y 100 de tipo sintético (5).

5.1.2 Estructura. Una zeolita es un aluminosilicato cristalino de naturaleza microporosa, ya que su unidad básica es un tetraedro formado por átomos de Si, Al y O. Cuando se incorpora aluminio en la estructura del silicio, la carga +3 del aluminio hace que la estructura quede negativamente cargada y se hace necesario neutralizarla con cationes que no hacen parte de la estructura básica: $[\text{SiO}_4]^{-4}$, $[\text{AlO}_4]^{-5}$, (29).

La fórmula empírica para una zeolita puede expresarse así:



dónde:

M = Cation intercambiable.

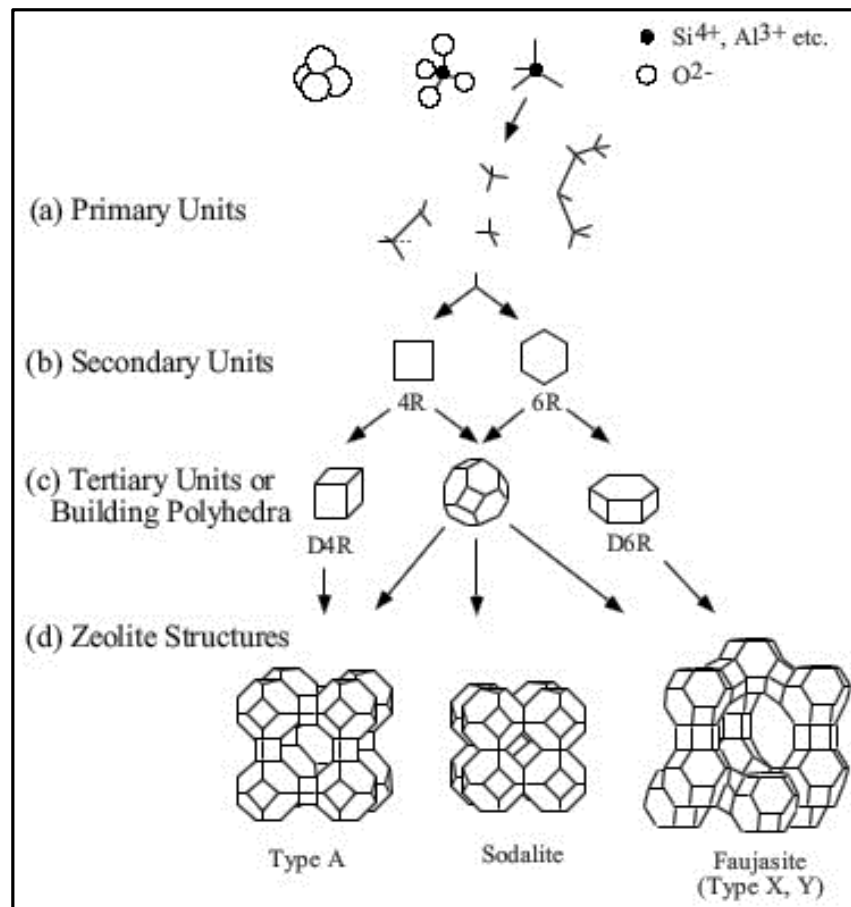
m = coeficiente.

n = Valencia del cation.

x,y = Proporción de óxidos en el tetraedro.

En la figura 1, se pueden observar las diferentes unidades y subunidades en el proceso de formación de una zeolita.

Figura 1. Formación de 3 zeolitas comunes de unidades primarias de SiO₄ y AlO₄.



Tomado de: <http://www.slideshare.net/leugim89/zeolitas-2846431>

Según Breck (5), la clasificación estructural de las zeolitas consiste en 7 grupos que surgen de la observación de la topología de su esqueleto tridimensional. Dentro de cada grupo las zeolitas tienen una subunidad estructural común la cual es un arreglo específico de los átomos presentes en el tetraedro. El arreglo tridimensional de los tetraedros, genera cavidades y canales interconectados de dimensiones bien definidas y constantes en toda la estructura, llamados poros (26), éstos pueden ser de tipo uni, bi y tri dimensional. La porosidad en una zeolita, permite que moléculas diversas pasen a través de ellas o sean retenidas, dependiendo de la apertura del poro que oscila entre 3 y 10 Å de diámetro (27); y hacen al material tener un área superficial extensa, lo que los hace muy buenos absorbentes especialmente en su área de superficie interna. Sus estructuras similares a canales hacen del transporte intracristalino un proceso fácil.

Las formas más estables de las zeolitas naturales son la sódica o la forma combinada con calcio.

5.1.3 Propiedades de las Zeolitas. La estabilidad térmica de las zeolitas varía en un amplio rango de temperaturas. La temperatura de descomposición para zeolitas de bajo contenido de sílice es aproximadamente 700°C, mientras una zeolita completamente silíceas, como la silicalita, es estable por encima de los 1300°C. Zeolitas con bajo contenido de sílice es inestable en ácido y en el otro extremo están aquellas estables en ácido mineral hirviendo aunque inestables en solución básica. El bajo contenido de sílice hace a la zeolita hidrofílica con 4,6 u 8 anillos miembros, mientras que zeolitas con alto contenido de sílice son hidrofóbicas con 5 anillos miembros (29).

La concentración de cationes emplazados e intercambiables varía selectiva y significativamente con la proporción Si/Al, la cual juega un importante rol en los procesos adsorción, catálisis e intercambio iónico. Aunque la concentración de sitios ácidos decrece con el incremento de la proporción Si/Al, la fuerza ácida y la

actividad de los coeficientes protónicos incrementa con el decrecimiento del contenido de aluminio. Las zeolitas tienen también la característica especial de su amplia superficie interna, que es más del 98% del área superficial total y que es altamente accesible. Estas áreas superficiales son típicamente del orden de los 300-700 m²/g (29). Esta característica puede ser empleada especialmente para promover procesos de ad y ab-sorción, los cuales pueden actuar para retirar un contaminante de una matriz como el suelo.

La acidez de las zeolitas es importante para las reacciones de transformación de hidrocarburos y se utilizan varios métodos para determinarla. El TPD o desorción por temperatura programada es uno de los más usados pero no distingue entre sitios de Bronsted o Lewis, por lo cual se ha optado por la espectroscopia infrarroja, dónde las frecuencias vibracionales para estos sitios son diferentes (29). Debido a la alta estabilidad y numerosas imperfecciones justificadas en su relación Si/Al, sustituciones compensan con protones ácidos o cationes extraframework, esto hace a las zeolitas desempeñarse bien como catalizadores heterogéneos (4).

5.1.4 Usos. Desde el descubrimiento del mineral zeolítico en rocas sedimentarias de origen volcánico, se han encontrado afloramientos en áreas variadas del globo. Esto ha impulsado en gran medida a los estudiosos a usar zeolitas en variadas aplicaciones, basándose también en las propiedades fisicoquímicas de este material (41). Por ejemplo, se utilizan como adsorbentes, catalizadores, industria de construcción, agricultura y remediación de suelos; y se estimó un consumo de 3.8Mt (millones de toneladas métricas), para el año 2009, con proyección a 5.5Mt para el 2010.

5.2 MODIFICACIÓN DE ZEOLITAS

5.2.1 Desaluminación. Ésta técnica es una de las más estudiadas; consiste en remover total o parcialmente los átomos de aluminio del esqueleto cristalino afectando lo menos posible el grado de cristalinidad del sólido (8).

Puede clasificarse la manera de realizar el proceso en dos categorías: desaluminación por intercambio y desaluminación por remoción (8).

En la de intercambio el aluminio extraído es remplazado por una fuente de silicio externa. Idealmente el intercambio no debe conducir a la obtención de modificaciones por cristalinidad o porosidad (8).

La desaluminación por remoción se lleva a cabo por la creación de vacancias de aluminio que no son remplazadas por fuentes externas de silicio; es más, su origen no es muy claro y se cree que pueden provenir de un proceso de recristalización simultáneo a la desaluminación, donde la sílice ocluida y la sílice superficial serían las responsables de la sustitución (8).

Como agentes de intercambio se utilizan por ejemplo, SiCl_4 y $[\text{NH}_4]_2 \text{SiF}_6$ y en remoción se usa vapor de agua (tratamiento hidrotérmico-ultraestabilización), ácidos, agentes acomplejantes como el EDTA y reactivos volátiles como COCl_2 , CCl_2 y SOCl_2 . (8).

5.2.2 Activación Térmica. La activación de una zeolita consiste en el calentamiento o evacuación de la zeolita para desorber el agua hidratante u otro material del área de adsorción, tal como se hace con el carbón (boletín técnico EPA).

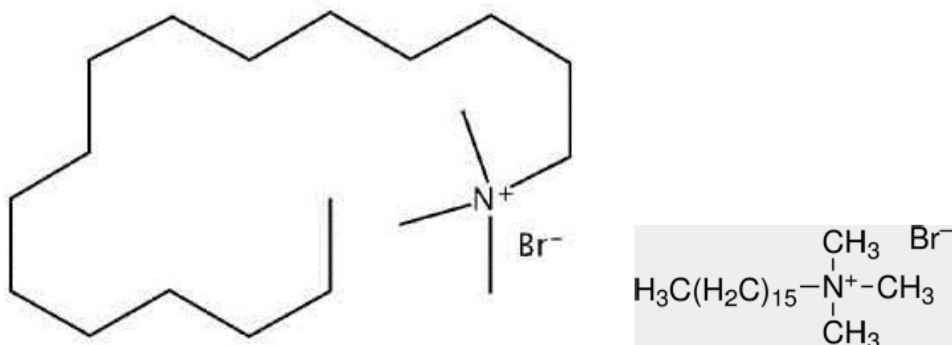
5.2.3 Adición de Surfactante. La palabra surfactante (agente activo de superficie), se usa para denotar una sustancia que posee una actividad superficial o interfacial. En sí, la palabra “surfactant” no tiene traducción exacta al español; el término genérico es tensoactivo, que se refiere a una acción sobre la tensión superficial interfacial, es decir, sobre la energía libre de Gibbs. Sin embargo, un surfactante tiene una actividad mucho más compleja que la de un tensoactivo, lo que quiere decir que no es totalmente equivalente el significado (37).

De acuerdo a su estructura molecular o más exactamente a la manera en que se disocian en el agua, los surfactantes se clasifican en: aniónicos, catiónicos y no iónicos y más recientemente han surgido los biosurfactantes (37).

Las zeolitas poseen cargas negativas que se incrementan debido a la sustitución isomorfa de Al^{+3} por Si^{+4} ; carga que se ve compensada con los cationes intercambiables. Algunos autores en este sentido reportan que esto no es conveniente cuando se trata de remover contaminantes aniónicos y de allí parte la idea de modificar el mineral con surfactantes catiónicos de aminas cuaternarias como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio o CTAB (21). De manera que la impregnación con surfactantes de este tipo, puede usarse en el sentido explicado o también para aumentar la hidrofobicidad de la zeolita.

El CTAB, $C_{19}H_{42}BrN$, es una sal de amonio cuaternario, cuyos grupos alquilo forman una cadena de gran longitud y tiene actividad detergente. Éste surfactante catiónico, tiene propiedades bioquímicas de precipitar los ácidos nucleicos y polisacáridos ácidos. Además, es antiséptico efectivo contra hongos y bacterias, DL_{50} 465mg/Kg. Su estructura molecular se representa según la figura 2.

Figura 2. Formula molecular del CTAB.



Tomado de:

[http://www.emelcambio.com/contents/enus/p22452_CTAB_Cetyltrimethylammonium_\(cetrionium\)_bromide.html](http://www.emelcambio.com/contents/enus/p22452_CTAB_Cetyltrimethylammonium_(cetrionium)_bromide.html)

5.3 CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS

Cuando se realiza la modificación de una sustancia, se presentan cambios a nivel de su estructura molecular por lo que debe asegurarse el estado a que se llega en comparación con el material de partida. El objetivo es hacer un seguimiento, como también se realiza en las síntesis de materiales. En el caso de la zeolita, por sus características se considera que los análisis más preponderantes pueden ser los de: DRX, FRX, SEM, RMN, IR, RAMAN, BET y AA; con los cuales se puede obtener información sobre la composición, fases cristalinas, morfología, vibraciones superficiales, tamaño de poro y área superficial, entre lo más sobresaliente.

5.4 HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO (TPH)

Un método analítico común para determinación y posterior evaluación del grado de contaminación de sitios afectados por hidrocarburos es el TPH. La definición del TPH depende del método analítico usado para su medición, puesto que la misma muestra analizada por diferentes métodos puede tener diferentes valores (7)

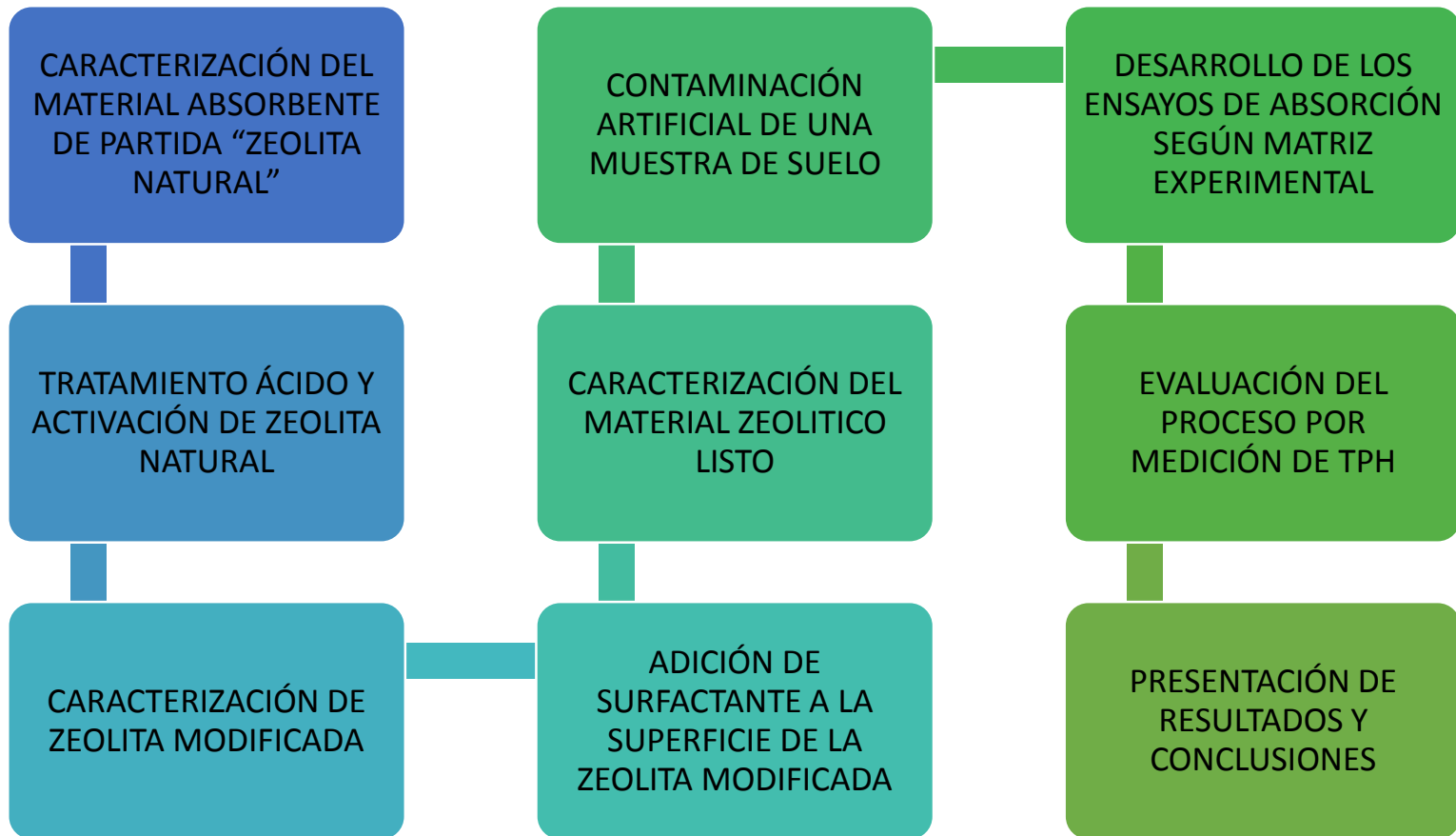
Entre los métodos analíticos empleados para cuantificar TPH se encuentran: 1) cromatografía de gases, 2) Espectrometría Infrarroja, 3) Análisis gravimétrico e 4) inmunoensayo.

5.4.1 Método Gravimétrico. Éste método mide todos los químicos que sean extraíbles por un solvente, que no sean removidos durante la evaporación del mismo y capaces de ser pesados. Algunos métodos gravimétricos incluyen un paso de limpieza para remover material biogénico. Es un método simple y rápido, pero posee la desventaja de que no mide hidrocarburos que se volatilicen por debajo del rango de temperatura de 75°C a 85°C. Se recomienda emplear el método cuando se trabaja con lodos y muestras sólidas contaminadas con hidrocarburos de alto peso molecular. Es de aclarar que el método no da ninguna información sobre toxicidad de los compuestos extraídos (7)

Los límites de detección son de aproximadamente 5-10 mg/L en muestras acuosas y 50 mg/Kg en suelo (7).

6. METODOLOGÍA

ABSORCIÓN DE HIDROCARBUROS DEL SUELO "REMEDIACIÓN"



Paso 1. Tratamiento y caracterización de la zeolita.

Para que el material seleccionado ejerciera el efecto de descontaminación esperado sobre la matriz de suelo, se modificó la zeolita y se aplicó un surfactante. Se realizó una caracterización por DRX, SEM, FTIR, RMN, BET y FRX, en cada una de dichas actividades y en el material inicial.

Actividad 1. Tratamiento ácido de la zeolita.

Se usó una mezcla ácida y se consideró observar los resultados, comparandolo con el proceso basado en el método propuesto en 2010 por García-Basabe y colaboradores en su trabajo sobre la caracterización fisocquímica y estructural de la clinoptilolita. Esto para acrecentar el tamaño de los poros.

El método de García-Basabe se basa en usar una solución ácida (soln de HCl), en una concentración baja (0,6 M), en relación 1:10, zeolita-solución; realizando un proceso previo de tamizaje, lavado con agua destilada en lecho fluidizado y transformación de la zeolita a su forma amoniacal.

- ✓ Para el presente trabajo, se realizó una prueba inicial al aplicar un tratamiento ácido con 15g de zeolita. Después se fijaron las condiciones. La zeolita, se sometió a calentamiento en un rango de 80°C a 90°C por un lapso de 2:30 h, con 700 rpm de agitación, en una solución ácida de: HCl, HNO₃ y H₂SO₄, al 2%. La relación zeolita-solución fue 1:10. La prueba se consideró aceptable puesto que el resultado evidenció la disminución del hierro, con una recuperación del 80% del peso del material, entonces, de acuerdo con el análisis de difracción de rayos x y de fluorescencia de rayos x, se procedió a someter el resto del material de partida necesario (apx 500 g) a éste tratamiento.

- ✓ Los ácidos empleados para el tratamiento se tomaron con concentraciones iniciales de: HCl (37%), HNO₃ (65%) y H₂SO₄ (98%). De la casa comercial MERCK, y con ellos se preparó la solución al 2%.
- ✓ Las condiciones para el análisis de difracción de rayos x (DRX) fueron: Voltaje 40(kV), Corriente 30(mA), Rendija de Divergencia 0.6mm, Rendijas Soller Primario 2.5°, Muestreo 0.01526° 2theta, Rango de Medición 3.5-70° 2theta, Radiación CuK α 1, Filtro Níquel, Detector Lineal LynxEye, Tipo de barrido A pasos, Tiempo de muestreo 0.4 segundos; en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci.
- ✓ Las condiciones de toma de los análisis de fluorescencia (FRX) se dieron mediante el método de Parámetros Fundamentales utilizando el programa especializado QUANT EXPRESS en un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos-X de longitud de onda dispersiva de 4KW BRUKER modelo S8 TIGER.
- ✓ Las condiciones en las cuales se tomaron los análisis de Infrarrojo fueron: espectrómetro (ATR-FTIR), Thermo Scientific iS50, en el rango 4000-400 cm¹ (para el material de partida y el resultante del tratamiento ácido), y un equipo Tensor 27 de Bruker, con una celda ATR (reflectancia total atenuada), para la muestra impregnada con surfactante. La temperatura de la sala, aproximadamente 22°C y humedad aproximada de 62%.
- ✓ Las condiciones en las cuales se tomaron los análisis de Resonancia Magnética (RMN) fueron: espectrómetro Bruker Avance III de 9.4 Teslas para la toma de los espectros bajo la técnica MAS, en condiciones de temperatura y humedad controladas. Frecuencia de Resonancia (MHz): 104.2 y 79.5 para ²⁷Al y ²⁹Si respectivamente, t pulso (μ s): 1.0, Θ (°): 90, Pulso de Radiofrecuencia: $\pi/2$, Velocidad de Spinning (HZ): 13000 para ²⁷Al y ²⁹Si respectivamente y Referencia: Al₂O₃ y DSS.

- ✓ Los análisis SEM se tomaron con un Microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 650 FEG ambiental (ESEM), en condiciones de laboratorio, bajo las siguientes condiciones analíticas magnificación = 100-30000x, WD = 9.0-11.0 mm, HV = 10-20 kV, signal = SE, detector = ETD, EDS Detector EDAX APOLO X con resolución de 126.1 eV (in. Mn K α).

- ✓ Las lecturas de área superficial, tamaño de poro y volumen de poro se conocieron mediante un análisis BET realizado con argón y nitrógeno líquido, para el material inicial, material tratado, con argón y material impregnado, con nitrógeno. La captura de isothermas de adsorción-desorción se realizó a 77 K y 87.3 K para nitrógeno y argón respectivamente; en un equipo de caracterización de superficie 3FLEX™ de MICROMERITICS, en un rango de presión relativa (P/P0[1]) desde 0.0025 hasta 0.95 y 1 para nitrógeno y argón respectivamente. La desgasificación con temperatura (100°C) y presión de vacío (6 Pa) de las muestras, se realizó en el equipo Vac Prep 061 MICROMERITICS en celdas de 12 mm. El análisis de los datos fue realizado en el software 3FLEX V.3.02 de MICROMERITICS.

Actividad 2. Activación de la zeolita.

La activación de una zeolita consiste en el calentamiento o evacuación de la zeolita para desorber el agua hidratante u otro material del área de adsorción.

En este proceso, se realizó con el fin de adecuar la superficie de la zeolita, habiendo removido aluminio de muestra inicial (zeolita natural) y para garantizar la adsorción del surfactante; sometimiento del material a un tiempo extendido de secado con una adecuada temperatura.

Se realizó un secado de la zeolita después del tratamiento ácido de 12 h a una temperatura de 120 °C.

Actividad 3. Adición del Surfactante.

Con el fin de aumentar la hidrofobicidad de la zeolita y de mejorar la interacción de la superficie del material con el hidrocarburo; se aplicó surfactante en su superficie. Se realizó el proceso de impregnación siguiendo la metodología propuesta por Karadag et al (28). En éste proceso, se usa una baja concentración del surfactante (0,02M), se da con agitación de 350 rpm por un tiempo de 4 h y luego lavado y secado a 100 °C por 15 h. Karadag no menciona la proporción solución- zeolita pero se hicieron pruebas con relación 3:1 y 5:1; seleccionando la relación 3:1 para evitar la formación de bicapas. Además se modificó la temperatura de secado a 110 °C por un tiempo de 12 h, al mismo tiempo que la solución de surfactante estuvo en contacto con el mineral solo por 3 h.

El surfactante usado fue Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio o CTAB, del 98% de pureza y suministrado por la casa BDH químicos de Inglaterra.

Paso 2. Características de la Matriz Contaminada

Actividad 1. Determinación inicial de las características fisicoquímicas del suelo, y el suelo contaminado.

Se realizó análisis de las características fisicoquímicas del suelo, para lo cual se observaron parámetros de interés en un análisis típico, como: pH, humedad, conductividad, metales y CIC, mediante la aplicación de métodos de laboratorio apropiados.

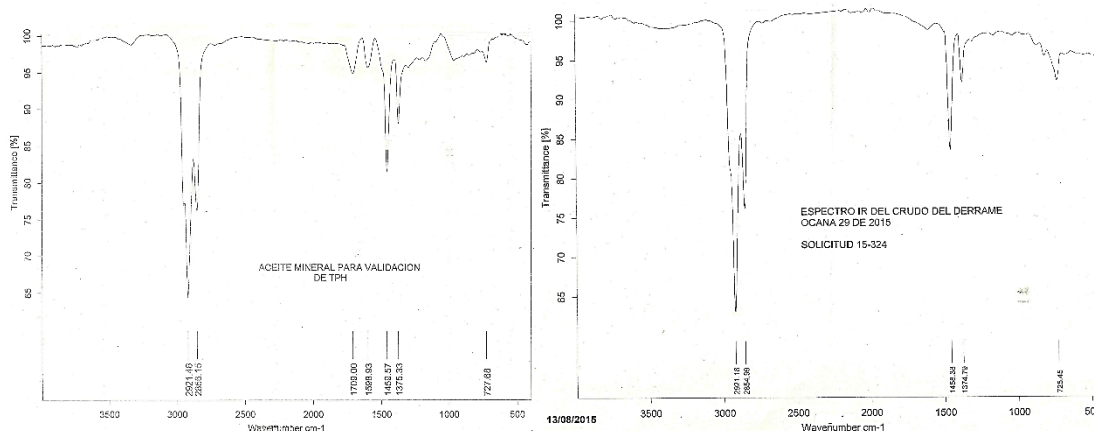
Se usó una muestra de suelo donada por el Laboratorio Químico de Suelos procedente del Cesar; y, los métodos para pH, conductividad, metales y CIC, son: NTC 5264, NTC 5596, NTC 5263, A.A y extracción con acetato de amonio respectivamente.

Para el suelo contaminado se realizó la medición del pH y TPH con el monitoreo de las condiciones de humedad y temperatura ambiente.

Paso 3. Diseño y puesta en práctica de una matriz experimental.

Se puso en marcha la remediación sobre la muestra de suelo contaminada en el laboratorio.

El contaminante usado, fue una muestra de crudo parafínico-aceite mineral, 50-50, (anexos G y H) cuya composición determinada por espectrometría de infrarrojo se muestra en los anexos 7 y 8 y en las miniaturas que siguen a éste párrafo. Se realizó la distribución del contaminante directamente sobre el suelo (1 kg) y se hicieron múltiples volteos de manera que no se observara saturación.



Actividad 1. Desarrollo de los ensayos de absorción del contaminante.

Se planteó la observación de la incidencia de 3 variables como son: Tipo de zeolita (modificada o no), tiempo y proporción zeolita-suelo, que se estiman preponderantes para obtener la información relevante en el proceso de absorción de los hidrocarburos (criterios basados en la experiencia del director del proyecto y el trabajo de Kelay, Williams y Fullen (22)). Entonces, se desarrolló la experimentación de acuerdo a un diseño adecuado a los niveles seleccionados para cada variable.

El diseño experimental de acuerdo a lo dicho, fue un diseño factorial completamente al azar 2x2x4. Para las variables Tipo de zeolita y tiempo se consideraron 2 niveles que fueron: zeolita modificada y zeolita natural; 8 días y 15 días, respectivamente. Las proporciones de las mezclas fueron: 0-100, 10-90, 20-80 y 30-70, zeolita/suelo-contaminado. Establecidas las variables, se seleccionaron los niveles de naturaleza del material, tiempo y proporción de la mezcla de remediación, por estimación lógica y presunción de la ocurrencia de efectos prácticos en la aplicación y el escalamiento.

Actividad 2. Monitoreo de la mezcla de remediación (zeolita-Suelo contaminado).

Se realizó la medición de parámetros como temperatura y humedad ambiente para el sistema suelo contaminado-zeolita durante la duración de los ensayos de absorción para configurar las condiciones del proceso y mantenerlas favorables a la acción del absorbente.

Paso 4. Evaluación del proceso de remediación.

La eficiencia del proceso de remediación aplicado, se determinó por medio de la reducción del hidrocarburo presente en el suelo por el material zeolítico después de

un tiempo de aplicación al sistema o mezcla de remediación. Medición de TPH (se menciona el alcance del análisis en la sección 5.4 del marco teórico).

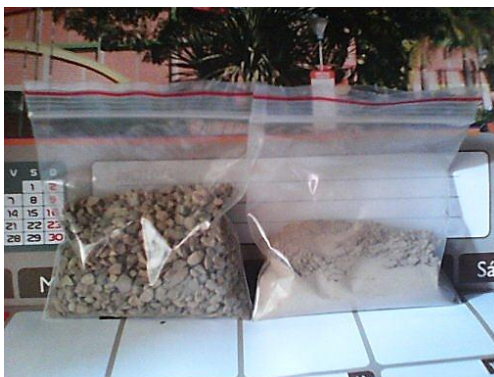
Actividad 1. Evaluación de la remediación.

Se determinaron los TPH de los sistemas para la absorción del hidrocarburo presente en el suelo, de acuerdo al diseño experimental planteado y con base en la norma EPA SW-846 9071b, y US EPA 821-B94-004b de 1995.

7. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

En instancias preliminares, se realizó una caracterización por DRX y FRX tanto de la zeolita granulada como pulverizada, que fueron dos presentaciones de zeolita donada por la empresa ZEOCOL de Pereira. Estos análisis resultaron muy similares. Se resolvió realizar los tratamientos con el material pulverizado (perfil azul), básicamente por la mayor área de contacto con la que cuenta, comparada con la granulada ya que su composición es la misma. Las figuras 3 y 4 muestran la apariencia de las muestras recibidas y los perfiles de difracción de las mismas.

Figura 3. Material zeolítico donado por ZEOCOL.



Fuente: Autor.

Figura 4. Perfiles de difracción del material zeolítico de partida, donado por ZEOCOL.



Fuente: Reconstrucción en origen según datos del Laboratorio de Difracción de Rayos x (UIS)

La composición de la muestra de zeolita pulverizada escogida como material de partida determinada por DRX se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Caracterización por DRX del material de partida.

	FASE	NOMBRE	CUANTITATIVO (D.E)
CRISTALINOS	$(\text{Na}_{1.32} \text{K}_{1.28} \text{Ca}_{1.72} \text{Mg}_{0.52})$ $(\text{Al}_{6.77} \text{Si}_{29.23} \text{O}_{72}) (\text{H}_2\text{O})_{26.84}$	Clinoptilolita	42.4%(0.3)
	SiO_2	Cuarzo	36.9% (0.3)
	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3} \text{Fe}_2(\text{Al}, \text{Si})_4 \text{O}_{10}$ $(\text{OH})_2 \text{X} (\text{H}_2\text{O})$	Esmectita	9.7%(0.1)
	$(\text{Na}_{0.98} \text{Ca}_{0.02}) (\text{Al}_{1.02} \text{Si}_{2.98} \text{O}_8)$	Albita	7.0%(0.2)
	$\text{K Al}_2 \text{Si}_3 \text{AlO}_{10} (\text{OH})_2$	Moscovita	3.5%(0.2)
	CaCO_3	Calcita	<1%

Fuente: Autor.

Como se observa, la muestra pulverizada de ZEOCOL posee un mayor porcentaje de clinoptilolita, de manera que se establece la correspondencia con la información proporcionada por la empresa quienes manifestaron un 80% (ver anexo F). Aunque sólo se estimó un 42.4% en el análisis DRX, se tomará éste material de partida como una clinoptilolita con impurezas, y se seguirá en adelante el tratamiento del material referido como zeolita natural.

Otra información que fue suministrada, corresponde a la ficha técnica enviada por la empresa (ver anexo E), que contiene los valores de los óxidos presentes en la

muestra de manera parcial, por lo cual no se incluye. Sin embargo se guardan las proporciones de los óxidos aunque no de manera exacta. El análisis por FRX, se presenta en la tabla 2.

Tabla 2. Caracterización por FRX del material de partida.

Elemento	Número atómico (Z)	Concentración	Óxido	Concentración
Si	14	26,48%	SiO ₂	56,65%
Al	13	5,41%	Al ₂ O ₃	10,23%
Fe	26	4,90%	Fe ₂ O ₃	7,00%
Ca	20	4,79%	CaO	6,70%
Mg	12	1,30%	MgO	2,15%
Na	11	1,07%	Na ₂ O	1,45%
K	19	0,51%	K ₂ O	0,61%
Ti	22	0,36%	TiO ₂	0,60%
Mn	25	0,11%	SO ₃	0,21%
Ba	56	0,09%	MnO	0,14%
S	16	0,08%	P ₂ O ₅	0,11%
P	15	0,05%	BaO	0,10%
Sr	38	0,03%	SrO	0,03%
V	23	0,02%	V ₂ O ₅	0,03%
Cu	29	0,01%	CuO	0,02%
Cl	17	0,01%	ZnO	0,01%
Zn	30	99 mg/Kg	Cl	0,01%
Zr	40	48 mg/Kg	ZrO ₂	65 mg/Kg
Cr	24	27 mg/Kg	Cr ₂ O ₃	39 mg/Kg
Ni	28	26 mg/Kg	NiO	33 mg/Kg
Ga	31	13 mg/Kg	Ga ₂ O ₃	18 mg/Kg
Rb	37	11 mg/Kg	Rb ₂ O	12 mg/Kg
<i>Balance (C,H,O)</i>		---	<i>*L.O.I</i>	13,9%

Fuente: Reporte de datos, Laboratorio de difracción de Rayos x (UIS).

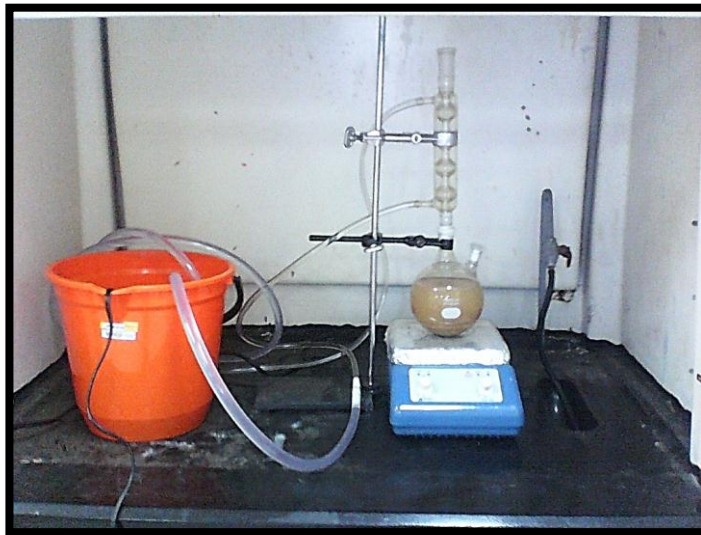
La diferencia en la composición indicada por fluorescencia de rayos x de la presentada por la ficha técnica de ZEOCOL, se debe probablemente al método y las condiciones de la medición. Sin embargo, se tomará como base, el análisis

hecho por el laboratorio de rayos x de la UIS, puesto que los estándares de calidad del laboratorio garantizan la confiabilidad de las mediciones.

7.1 TRATAMIENTO ÁCIDO

Como se dijo en el capítulo de la metodología, se realizó una prueba inicial para aplicar un tratamiento ácido con 15 g de zeolita. Después se estandarizaron las condiciones. La zeolita, se sometió a calentamiento en un rango de 80°C a 90°C por un lapso de 2:30 h, con 700 rpm de agitación, en una solución ácida de: HCl, HNO₃ y H₂SO₄, al 2%. La relación zeolita-solución fue 1:10. La prueba se consideró aceptable puesto que el resultado evidenció la disminución del hierro, con una recuperación del 80% del peso del material, entonces, de acuerdo con el análisis de difracción de rayos x y de fluorescencia de rayos x, se procedió a someter el resto del material de partida necesario (apx 500 g) a éste tratamiento. La figura 5, deja ver el desarrollo del proceso.

Figura 5. Montaje para tratamiento ácido de zeolita pulverizada (material de partida)



Fuente: Autor.

Se realizaron sucesivos tratamientos bajo las mismas condiciones empleando 80 g de zeolita cada vez y la filtración se hizo al vacío con papel franja negra.

El resultado del tratamiento, según análisis de DRX, se presenta en la tabla 3.

Tabla 3. Caracterización por DRX del material tratado.

	FASE	NOMBRE	CUANTITATIVO (D.E)
CRISTALINOS	SiO ₂	Cuarzo	39.5% (0.3)
	(Na _{1.32} K _{1.28} Ca _{1.72} Mg _{0.52}) (Al _{6.77} Si _{29.23} O ₇₂)(H ₂ O) _{26.84}	Clinoptilolita	37.7%(0.5)
	(Na _{0.98} Ca _{0.02}) (Al _{1.02} Si _{2.98} O ₈)	Albita	12.9%(0.2)
	K Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	Moscovita	7.3%(0.1)
	Ca(SO ₄) (H ₂ O) ₂	Yeso	2.6%(0.1)
	K (AlSi ₃ O ₈)	Ortoclasa	N.C

Se observa que las 4 primeras fases permanecen aunque el cuarzo, la albita y la moscovita aumentaron su proporción mientras que la clinoptilolita presentó una disminución y la esmectita no se detectó. Se presentó la formación de yeso debido a las condiciones del tratamiento.

Con los anteriores resultados y con la ayuda del laboratorio de difracción de rayos X, se trabajó el programa difrac.EVA para determinar el grado de cristalinidad de ambas muestras y así determinar el daño que sufre el cristal con el tratamiento realizado.

Es de aclarar que como no es una zeolita sintética y se encuentran muchas fases en la muestra comercial utilizada, el cálculo realizado por integración y adaptación de parámetros no se refiere exclusivamente a la clinoptilolita, que es la fase mayoritaria, sino a toda la muestra.

Lo que se realizó con el programa fue un perfeccionamiento de la señal de manera que se tuviera un cálculo del porcentaje de la parte amorfa y la cristalina de la muestra. Luego se obtuvo el resultado según las ecuaciones 1 y 2.

$$\% \text{ cristalinidad} = (100\%) - (\% \text{ amorfo}) \quad (1)$$

$$\% \text{ amorfo} = \frac{(\text{área global}) - (\text{área reducida})}{\text{área global}} * 100 \quad (2)$$

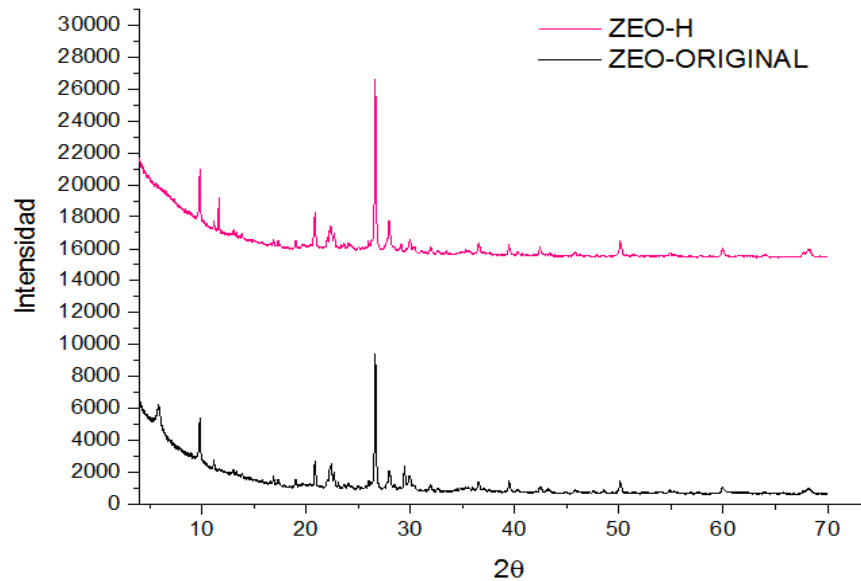
Para la muestra original se obtuvo: 76.3% de cristalinidad y el resto del porcentaje porción amorfa.

La muestra tratada resultó con un 72.3% de cristalinidad y 27.7% de porción amorfa.

Es decir que se perdió un aproximado de 4% de cristalinidad con la aplicación del tratamiento ácido.

Una comparación de los perfiles de difracción se observa en la figura 6. La ZEO-H se refiere a la zeolita sometida al tratamiento ácido y la ZEO-ORIGINAL, se refiere al material de partida.

Figura 6. Comparación de los perfiles de difracción antes y después del tratamiento ácido.



Fuente: Reconstrucción en origen según datos del Laboratorio de Difracción de Rayos x (UIS)

La señal más intensa de los difractogramas corresponde al cuarzo, pero también se observa la desaparición en $2\theta = 0$ de una señal que sobresale que se presume corresponde a la esmectita. Pertenecientes a la clinoptilolita, de $2\theta=10$ a $2\theta=25$ aparecen las señales (0 2 0), (2 0 0), (-2 0 1), (-3 1 1) y (4 0 0) y de $2\theta=30$ a $2\theta=35$ aparecen las señales (-4 2 2) y (4 4 0). Se observan cambios de intensidad en (2 0 0) y (-4 2 2) con el tratamiento ácido.

En la tabla 4 se muestra los resultados de FRX del material tratado.

Tabla 4. Caracterización por FRX del material tratado.

Elemento	Número atómico (Z)	Concentración	Óxido	Concentración
Si	14	32,22%	SiO ₂	68,92%
Al	13	4,38%	Al ₂ O ₃	8,28%
Fe	26	2,91%	Fe ₂ O ₃	4,15%
Ca	20	1,37%	CaO	1,91%
Na	11	0,98%	Na ₂ O	1,32%
K	19	0,57%	SO ₃	1,18%
S	16	0,47%	K ₂ O	0,68%
Mg	12	0,40%	MgO	0,66%
Ti	22	0,36%	TiO ₂	0,60%
Ba	56	0,13%	BaO	0,14%
Mn	25	0,03%	MnO	0,04%
Sr	38	0,02%	P ₂ O ₅	0,03%
V	23	0,02%	V ₂ O ₅	0,03%
P	15	0,01%	SrO	0,02%
Cu	29	85 ppm	CuO	0,01%
Zr	40	50 ppm	ZrO ₂	67 ppm
Zn	30	40 ppm	ZnO	49 ppm
Ni	28	14 ppm	NiO	18 ppm
Rb	37	14 ppm	Cr ₂ O ₃	17 ppm
Cr	24	12 ppm	Rb ₂ O	15 ppm
<i>Balance (C,H,O)</i>		---	<i>*L.O.I</i>	12%

Fuente: Reporte de datos, Laboratorio de difracción de Rayos x (UIS).

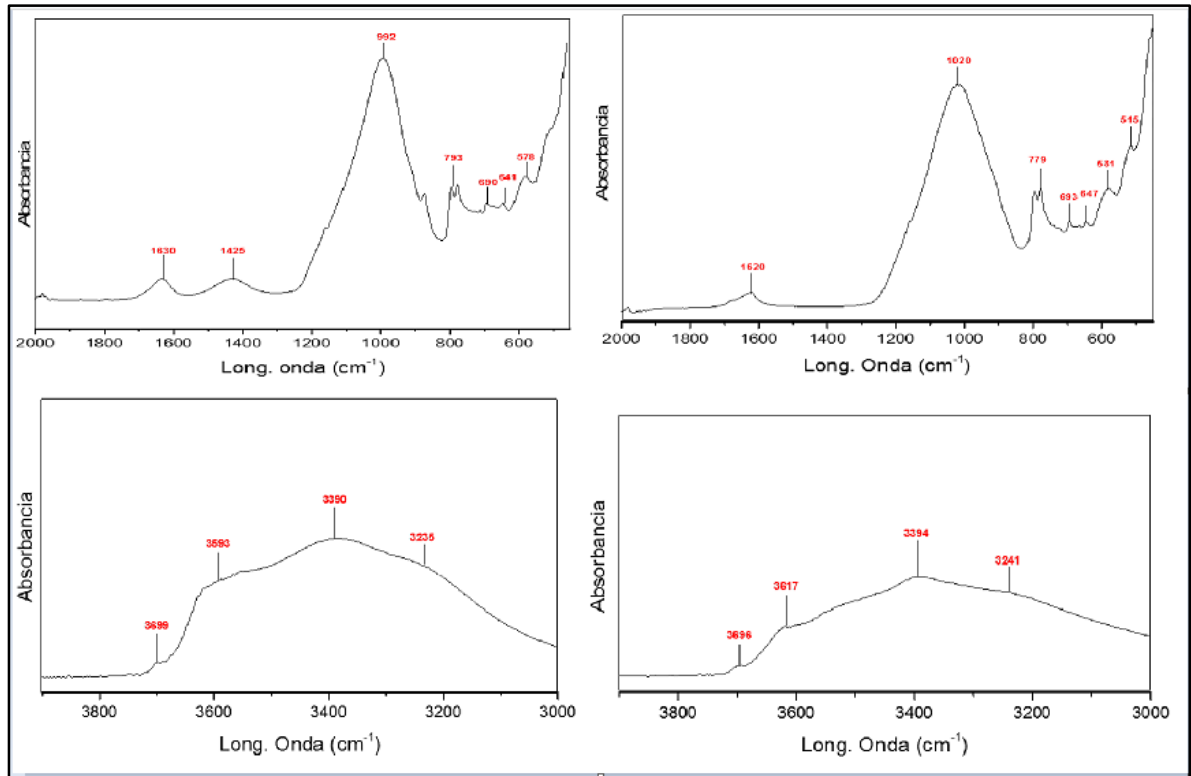
El porcentaje de óxido de hierro inicial fue del 7.0% y comparándolo con el porcentaje de la tabla que corresponde a la zeolita tratada (4.15%), la reducción de esta interferencia en el proceso es de alrededor de 40%. Esto puede tener que ver, con la no aparición de la fase esmectita (figura 6), que encerraría un 2% del hierro según cálculos sobre la fórmula del mineral sin tener en cuenta las aguas de hidratación; el resto se presume, estaría en la parte amorfa de la zeolita.

Es de agregar, que como se trata de una zeolita natural y no de una sola fase cristalina pura, la reducción del 4% de cristalinidad es tolerable para avalar el tratamiento ácido que se llevó a cabo, en éste aspecto. En el tratamiento ácido,

aunque inicialmente sólo se consideró para retirar el hierro, debe reconocerse la reducción en el aluminio.

7.2 PERFILES DE FTIR.

Figura 7. Comparación de los perfiles de IR antes (izq) y después (der) del tratamiento ácido.



Fuente: Reconstrucción en origen según datos del Laboratorio de Iffarrojo (UIS)

La región entre 400 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} , permite observar bandas que corresponden a vibraciones asimétricas en el tetraedro TO_4 ($\text{T} = \text{Si}$ ó Al) (995 cm^{-1} y 1018 cm^{-1} respectivamente) cuyo corrimiento y ensanchamiento se debe al tratamiento ácido. Una vibración del tetraedro en el anillo de la estructura externa (695 cm^{-1}), flexión del tetraedro interno (510 cm^{-1} y 516 cm^{-1} respectivamente) y las impurezas del cuarzo con el doblete de bandas en 797 cm^{-1} .

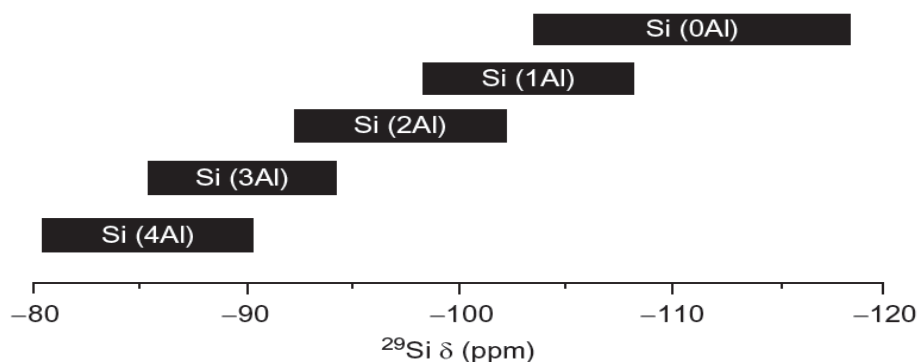
En la región entre 3000 cm^{-1} y 3900 cm^{-1} , se puede ver el efecto de la remoción de aluminio sobre los OH de los grupos silanol 3699 cm^{-1} y uniones Si-O(H)-Al (3597 cm^{-1} y 3619 cm^{-1} , respectivamente). La banda en 3384 cm^{-1} y 3393 cm^{-1} , respectivamente se debe al hidrogeno enlazado a los Si-OH de los defectos de red. Se observa que su intensidad -correspondiente a Si-O(H)-Al- disminuye después del tratamiento ácido.

7.3 PERFILES RMN DE ^{27}Al y ^{29}Si .

Cuando se está trabajando con muestras pulverizadas, o dónde los cristales individuales no están disponibles la caracterización por RMN se hace complementaria, especialmente en la elucidación de la estructura del cristal. Éste trabajo, tendrá en cuenta especialmente el cálculo de la relación Si/Al para una zeolita natural con fase mayoritaria de clinoptilolita.

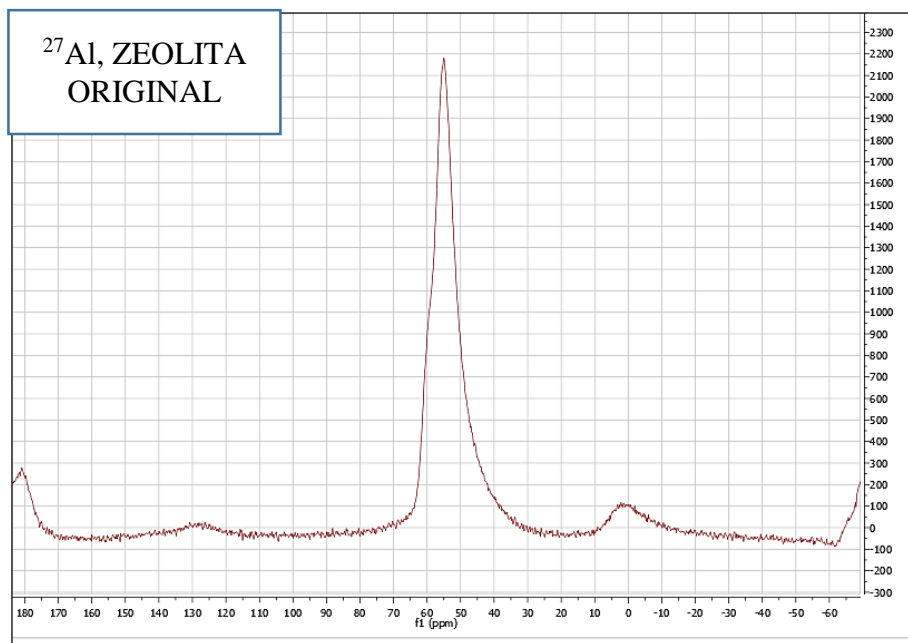
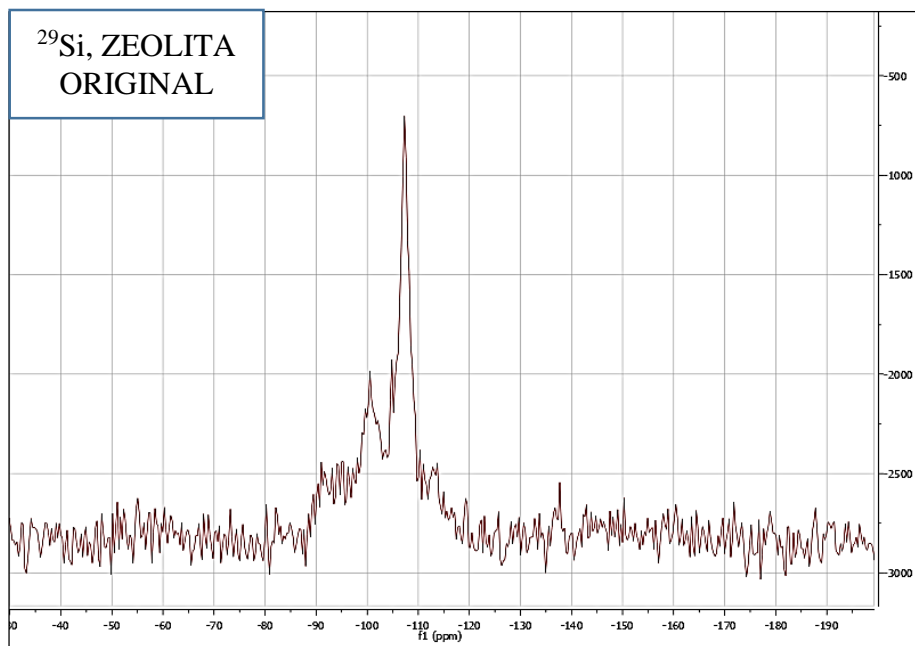
En zeolitas puras, el silicio es coordinado con cuatro átomos de oxígeno en un marco de coordinación del tetraedro SiO_4 . El espectro de RMN de ^{29}Si de zeolitas de aluminosilicato con una proporción Si / Al de hasta 10, dan típicamente una serie de picos que corresponden a tetraedros SiO_4 en cinco entornos diferentes posibles que corresponden a un número diferente de tetraedros AlO_4 conectado al silicio a través de oxígeno. Lo anterior se ejemplifica en la figura 8.

Figura 8. Ambientes químicos del aluminio con el silicio en una zeolita visto a través de un estudio de RMN.



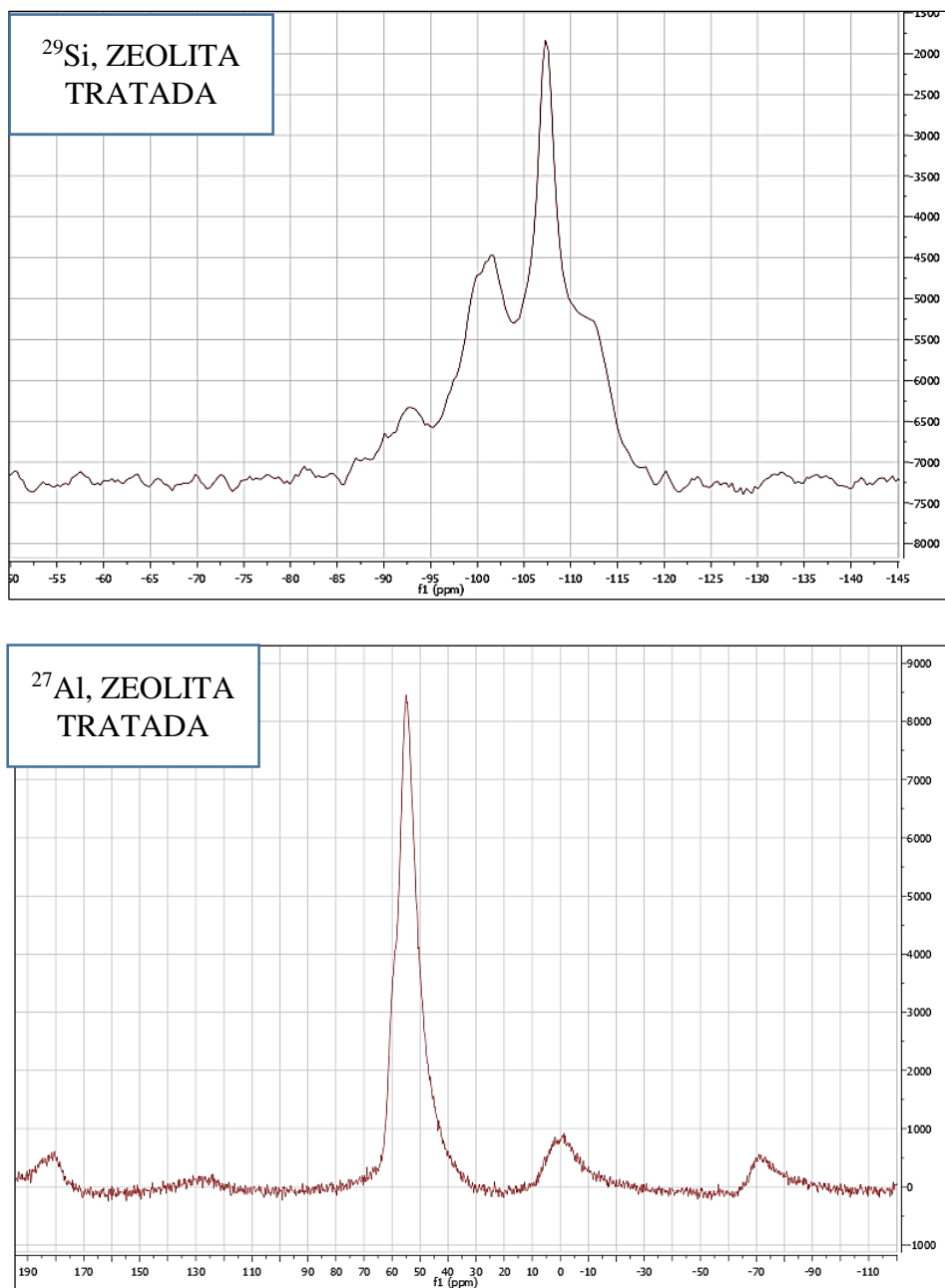
Las señales que se presentan en las figuras 9 y 10, dan cuenta de los entornos encontrados para la muestra del material de partida y para la muestra sometida al tratamiento ácido. El espectro de la zeolita natural revela cuatro diferentes entornos con cuatro sitios cristalográficos de Si, que se pueden distinguir en -91, -101, -105 y -114 ppm, correspondientes a las configuraciones siguientes: Q4 (3Al), Q4 (2Al), Q4 (1Al) y Q4 (0Al). Todas las posiciones estaban en el intervalo de desplazamiento químico típico de las unidades de Q4, lo que significa que el átomo de Si fue observado unido a cuatro oxígenos de puente y era por consiguiente parte de un marco tridimensional. Sin embargo, hay una pequeña variación en la posición de las señales de resonancia, lo que indica la extracción de Al y Fe. Estos resultados son similares a los reportados en la literatura [42 a 43]. El espectro de la zeolita tratada con ácido no muestra cambio significativo (-93, -102, -107 y -112 ppm). Para el aluminio, se observan las señales en 55 ppm y 0 ppm características para la coordinación tetraédrica y octaédrica de éste átomo. Se observan mayores intensidades de éstas señales en la muestra tratada.

Figura 9. Espectro de RMN de los núcleos de ^{29}Si y ^{27}Al en el material de partida.



Fuente: Reconstrucción de señales en el programa mestre según datos del Laboratorio de RMN (UIS).

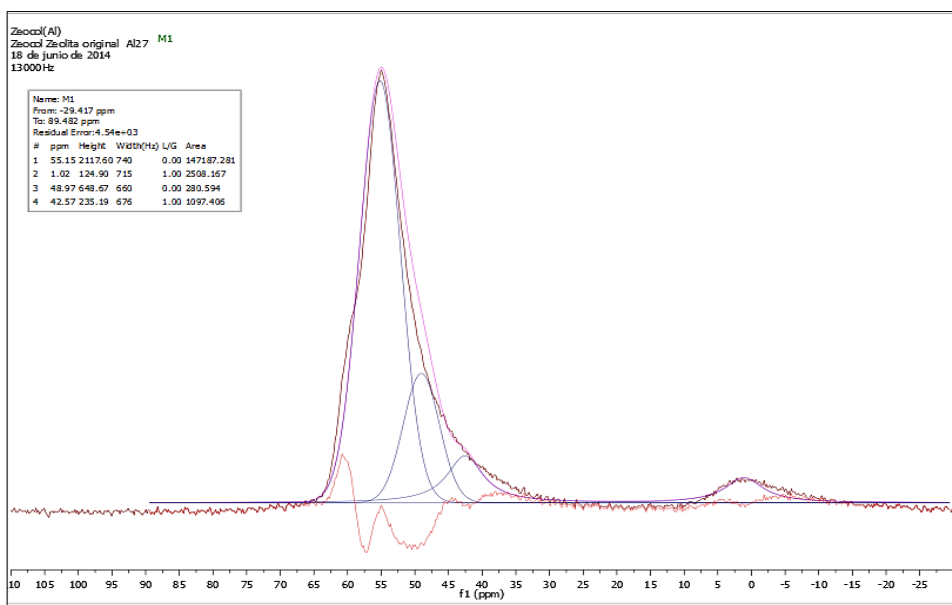
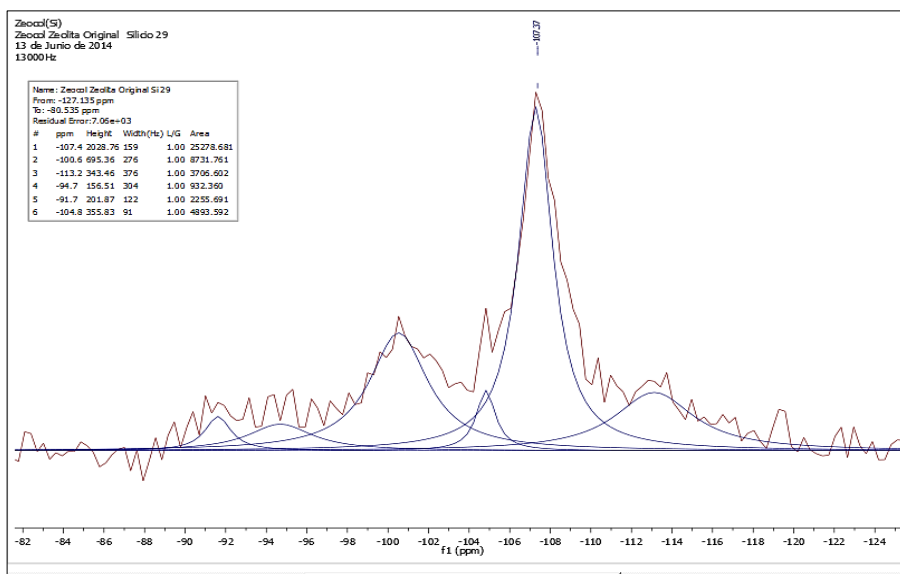
Figura 10. Espectro de RMN de los núcleos de ^{29}Si y ^{27}Al en la zeolita tratada.



Fuente: Reconstrucción de señales en el programa mestre según datos del Laboratorio de RMN(UIS)

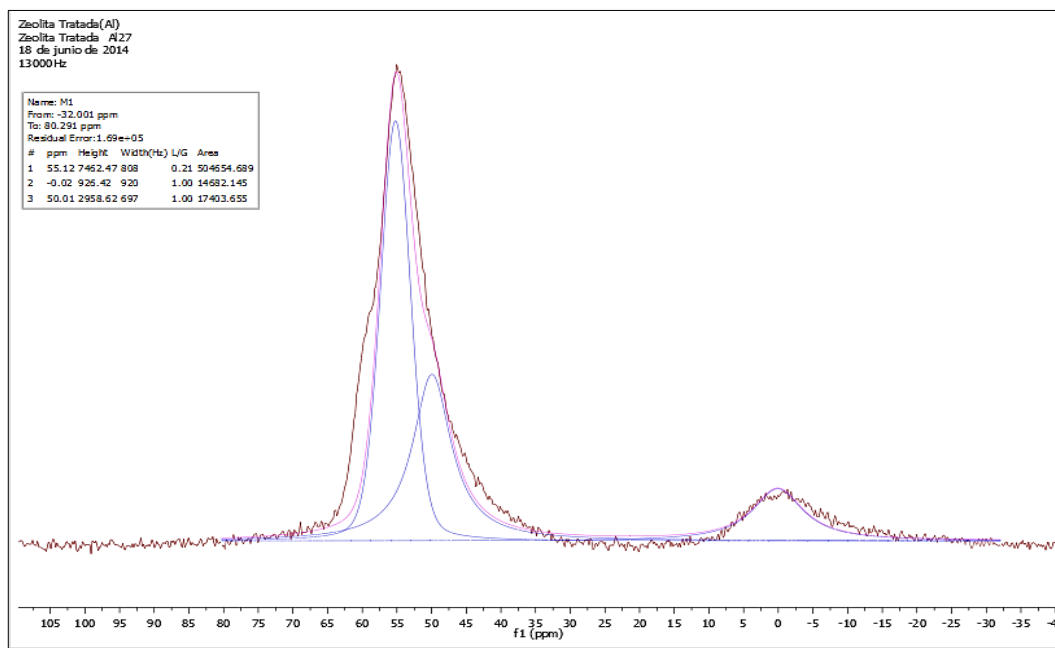
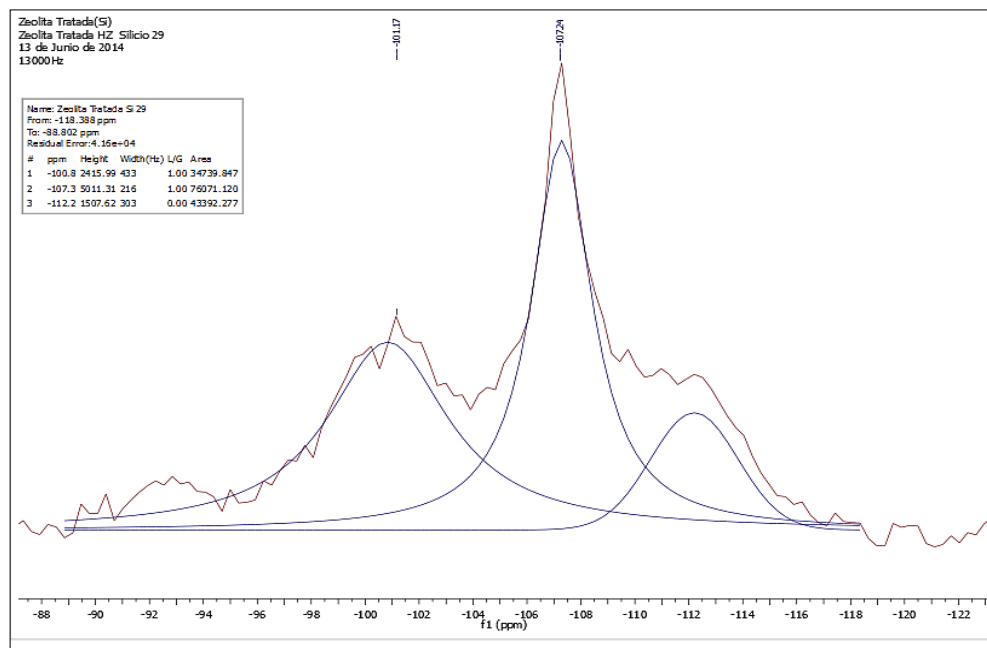
Con base a los anteriores resultados, es posible calcular la relación Si/Al. Es necesario para ello, además, realizar el procesamiento de las señales (deconvolución).

Figura 11. Aspecto del proceso de deconvolución de las señales de RMN para el material de partida.



Fuente: Reconstrucción de señales en el programa mestre según datos del Laboratorio de RMN(UIS)

Figura 12. Aspecto del proceso de deconvolución de las señales de RMN para la zeolita tratada.



Fuente: Reconstrucción de señales en el programa mestre según datos del Laboratorio de RMN(UIS)

De acuerdo a las áreas obtenidas del procesamiento por deconvolución en el programa mestrenova y a la ecuación de Rivera et al (31), se calculó el valor de la

relación Si/Al. La relación Si/Al elemental se obtuvo de los resultados de fluorescencia de rayos x (tablas 2 y 4).

Tabla 5. Relación Si/Al calculada por RMN.

	% Composición Elemental	Al (55ppm)	Al (0ppm)	(Si/Al) Rivera
Si	26,48			
Al	5,41	98	2	
Si/Al (natural)	4,89			5
Si	32,22			
Al	4,38	97	3	
Si/Al (modificada)	7,36			8

Según la tabla 5, la zeolita modificada tiene una relación Si/Al mayor que la del material de partida. Esto es consecuente con la pérdida de aluminio que tuvo lugar por el tratamiento ácido realizado. Adicionalmente, en las figuras 9 y 10, se observa como la señal del espectro de resonancia situada en 0 ppm crece después del tratamiento ácido. Éste comportamiento evidenciaría la pérdida de aluminio realizada principalmente en los sitios octaédricos, pero esta apreciación no es completamente aplicable a la muestra de zeolita natural con la que se está trabajando.

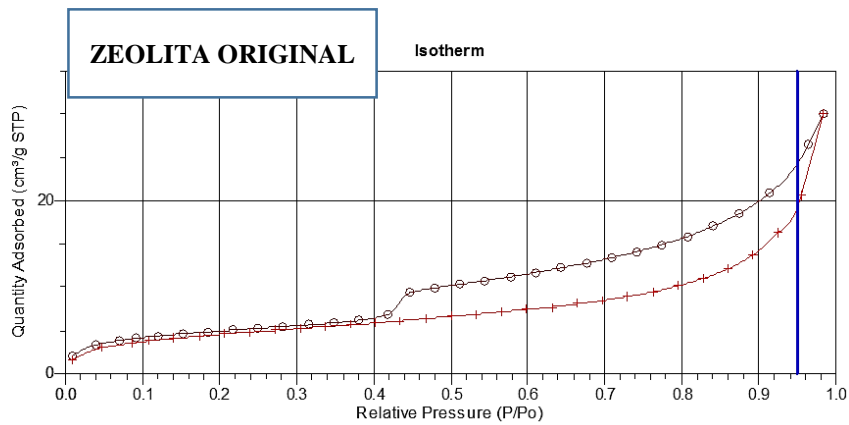
7.4 ANÁLISIS BET.

Sabiendo que se tiene un sólido pulverizado considerado como zeolita natural con proporción mayoritaria de clinoptilolita, se consideró relevante el análisis BET para conocer principalmente el diámetro de poro cilíndrico o la dimensión transversal, en la que en principio se llevarían a cabo los fenómenos de absorción. También éste análisis proporciona información sobre la extensión del área superficial del sólido y

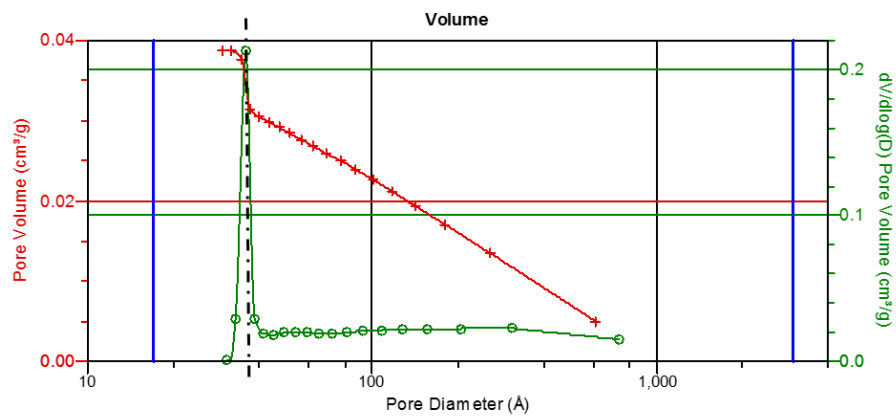
el volumen total de poros importante en el caso de los fenómenos de adsorción de sustancias.

Las figuras 13 a 14 presentan las isothermas obtenidas utilizando argón ya que la clinoptilolita se considera un sólido microporoso, sin embargo los resultados muestran que la zeolita natural empleada es mesoporosa puesto que el diámetro de poro se calculó en 34Å.

Figura 13. Isothermas de adsorción para área superficial y distribuciones de volumen y tamaño de poro del material zeolítico de partida.

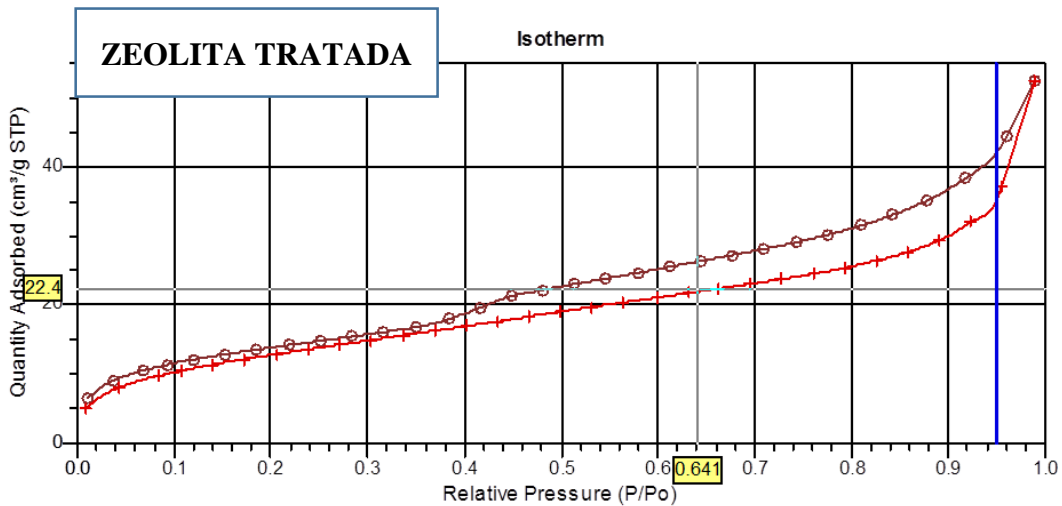


BET surface area: $17.2197 \pm 0.1397 \text{ m}^2/\text{g}$



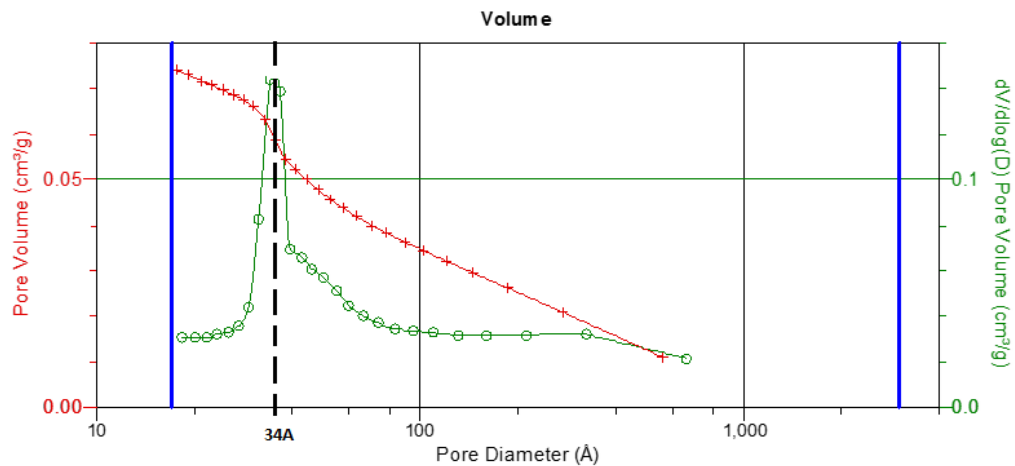
Fuente: Reporte de resultados del Laboratorio CICAT (UIS)

Figura 14. Isotermas de adsorción para área superficial y distribuciones de volumen y tamaño de poro de la zeolita tratada.



Distribución de tamaño y volumen de poro-BJH-Desorption

BET surface area: $60.4413 \pm 0.2212 \text{ m}^2/\text{g}$



Volumen de poro: $0,07409 \text{ cm}^3/\text{g}$

Fuente: Reporte de resultados del Laboratorio CICAT (UIS)

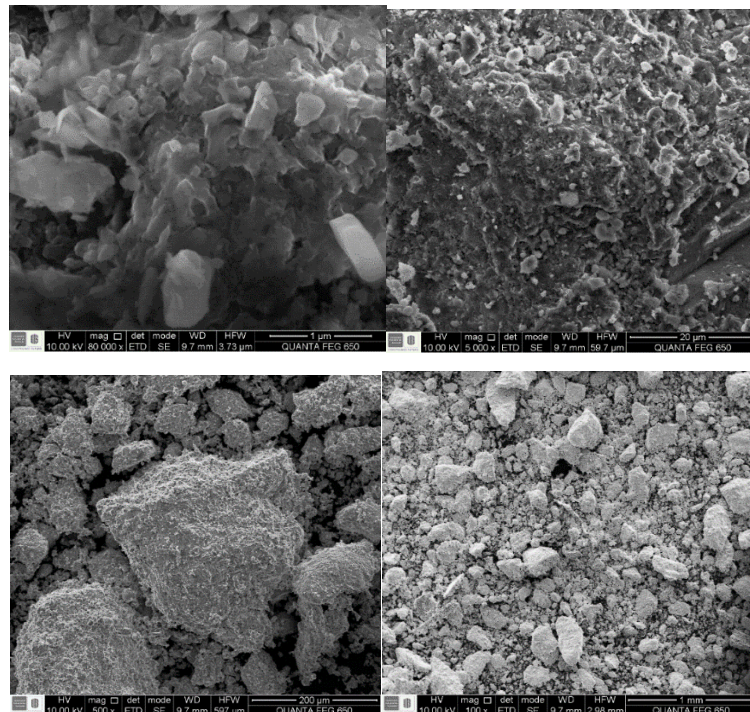
Los resultados presentados no muestran un aumento en el diámetro de los poros (según se observa en el pico resaltado con línea punteada, 34Å), pero sí en el volumen de los mismos. También ocurrió un aumento en el área superficial. Es

coherente que se mantenga el tamaño de poro del material aunque aumenten el área superficial y el volumen de poro, puesto que aumentó el número total de poros de la muestra después del tratamiento sin que los "nuevos" poros sean significativamente más grandes o pequeños que los anteriores. Ello podría darse por el tratamiento ácido que se realizó al material que abre poros "ciegos" ya existentes. Esto es válido con la claridad de que se está hablando de todo el material y no sólo de la fase clinoptilolita.

7.5 ESTUDIO MORFOLÓGICO.

Con el fin de tener una idea de la conformación morfológica de la muestra inicial y de los cambios sufridos después del tratamiento ácido, se tomaron micrografías, utilizando para ello un análisis SEM. Las figuras 15 y 16 permiten observar los entornos de las formas cristalinas en el material pulverizado, antes y después de la modificación ácida.

Figura 15. Micrografías de muestra de partida (zeolita ZEOCOL), de $1\mu\text{m}$, $20\mu\text{m}$, $200\mu\text{m}$ y 1mm .



En la figura 15, de la muestra de partida, se observan algunas formas cristalinas inmersas en un ambiente amorfo y algunas otras formas laminares. Los cristales típicos de la clinoptilolita que es mayoritaria en esta muestra, se observan dispersos.

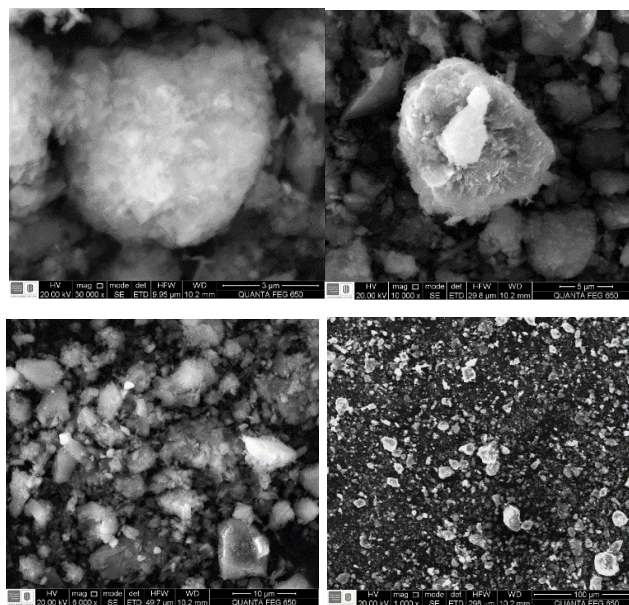
Según Frazao-Ndumba (16), en las fases presentes en los conglomerados de roca zeolitizados (tobas zeolitizadas), se aprecian tres características morfológicas:

- a. Material arcilloso relleno un poro.
- b. Masa vitroclástica.
- c. Espacio con cristales bien desarrollados (algunas veces de aspecto tubular).

En dichas tobas, la arcilla aunque se encuentra en poca cantidad, suele concentrar el hierro. Los cristales que se observan en la muestra bien desarrollados, contienen Sodio, Calcio, Magnesio y Potasio, algunos en el enrejado como cationes intercambiables.

Si se observan las micrografías de las figuras 15 y 16 se podrán ver las características morfológicas mencionadas y complementariamente se observan una cantidad de sodio, magnesio, calcio y potasio en el informe EDS que complementa las imágenes (anexo D).

Figura 16. Micrografías de muestra de material tratado de 3µm, 5µm, 10µm y 100µm.

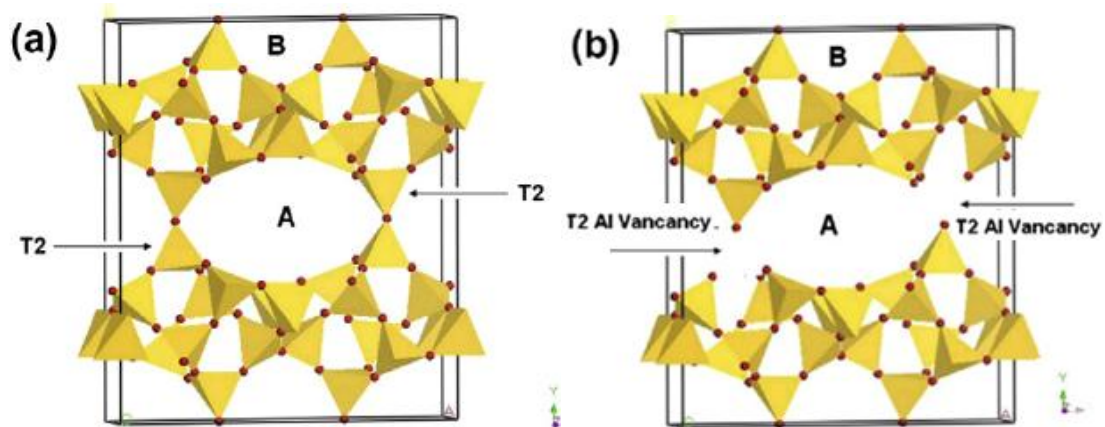


7.6 ANÁLISIS DE LA MODIFICACIÓN.

Los trabajos pioneros de Barrer y Makki (18), sobre la modificación de la clinoptilolita natural dejan ver que se producen cambios en las características de adsorción del sólido dependiendo de la concentración del ácido clorhídrico empleado para el proceso. En éste caso se quiso ampliar el tamaño de poro de la zeolita sin afectar en lo posible la cristalinidad.

Las zeolitas con topología HEU, se caracterizan por tener una alta proporción del aluminio que conforma su estructura en sitios tetraédricos. La figura 17, muestra como en una estructura donde los canales A y B corren en paralelo al eje cristalográfico c; el Al ocupa gran parte de los sitios T2 (aprx 40%), de manera que al ser removido se causa una desconexión entre capas y si el tratamiento es muy agresivo, el colapso de la estructura. Por ello se estima que no se puede remover más de un 50% del aluminio de la zeolita.

Figura 17. (a) Ordenamiento de las unidades estructurales de la clinoptilolita, vista perpendicular al eje cristalográfico c. (b) Vacancias por remoción de aluminio en sitios T2.



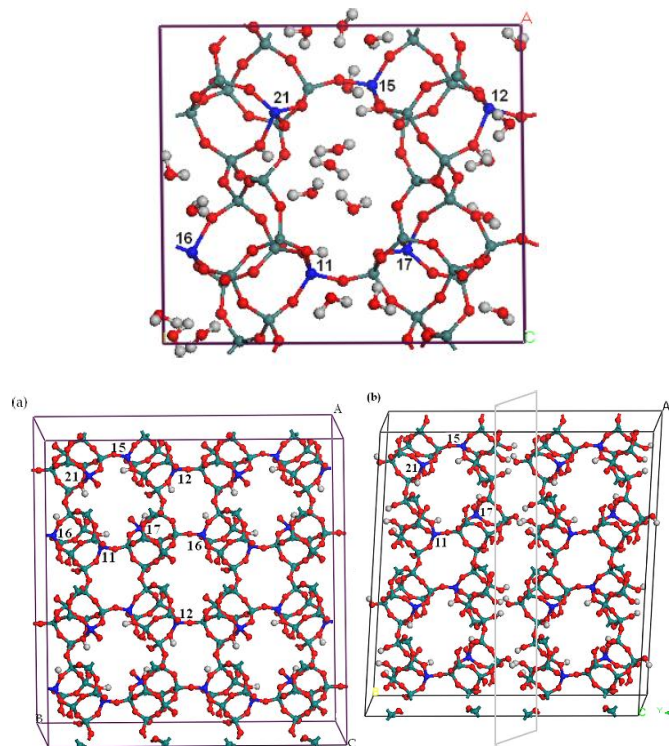
Tomado del artículo de García-Basabe et al (30).

Una simulación del ordenamiento atómico según la teoría de densidad periódica funcional (31), de una clinoptilolita sódica, muestra como existen dos sitios que denominan T2 y T3 donde se ubica el aluminio. En T2 están las posiciones 11, 12,

15 y 16 y en T3, 17 y 21. En la figura 18, se muestran estos sitios con el Al en azul y el Si en verde.

Un ataque ácido e inestabilidad frente a bases puede producir fallas en la estructura porosa de una zeolita y su colapso estructural, con una consecuente destrucción de los sitios de intercambio y la capacidad de intercambio iónico. Por ello no se recomienda un ataque ácido agresivo o en altas concentraciones. La acción de los ácidos y bases sobre zeolitas, además de los cambios estructurales, trae otros cambios importantes, se reporta que el tratamiento de clinoptilolita natural cubana con disolución de HCl, además de provocar importante pérdida de la cristalinidad de la fase zeolítica, incrementa su acidez y el diámetro de sus canales y poros. En el caso de su estabilidad química, existen varios estudios que abarcan estabilidad ante ácidos y bases fuertes, y en cortos períodos de tiempo (9).

Figura 18. Ordenamiento de las unidades estructurales de una clinoptilolita sódica, vista. (a) ampliación de la primera vista. (b) Vacancias por remoción de aluminio en sitios T2.



Tomado del artículo de Rivera et al (31).

En estas simulaciones se deja ver como la remoción de aluminio incrementa el volumen de la celda en forma considerable. Esto se debe a que el aluminio removido es remplazado por 4 átomos de hidrógeno los cuales completan las valencias del oxígeno formando el mismo número de silanoles en el enrejado. También de las estructuras simuladas se deduce, que la interacción entre los grupos silanoles y las moléculas de agua hacen que se asocie la remoción del Al con el aumento del carácter hidrofóbico del mineral, puesto que da menos cabida a la formación de puentes de hidrógeno.

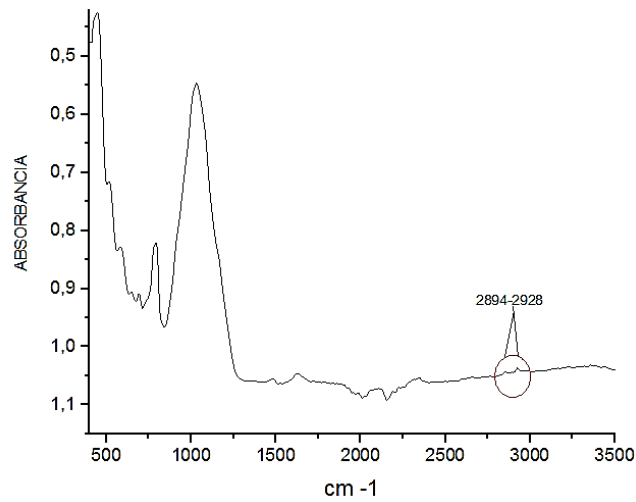
Todo lo dicho anteriormente se tuvo en cuenta para realizar el proceso de modificación, sin embargo no significa que se esté dando tal cual en este trabajo. Es válido considerarlo teniendo en cuenta las limitantes de contar con una muestra de mineral no purificado, sin embargo, es información relevante para realizar una modificación por vía ácida.

7.7 IMPREGNACIÓN DE LA ZEOLITA MODIFICADA CON SURFACTANTE.

Con el objetivo de aumentar la hidrofobicidad de la zeolita y así de la misma forma aumentar la interacción de la superficie del material con el hidrocarburo; se realizó el proceso de impregnación siguiendo la metodología propuesta por Karadag et al (21).

En la figura 19 se destacan las bandas de IR en 2894 cm^{-1} y 2928 cm^{-1} que representan las vibraciones de los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ que hacen parte de la estructura del CTAB. Tienen una escasa prominencia sin embargo evidencian la presencia del surfactante, que se aplicó en relación 1:3 a la zeolita con una solución de 0,02M.

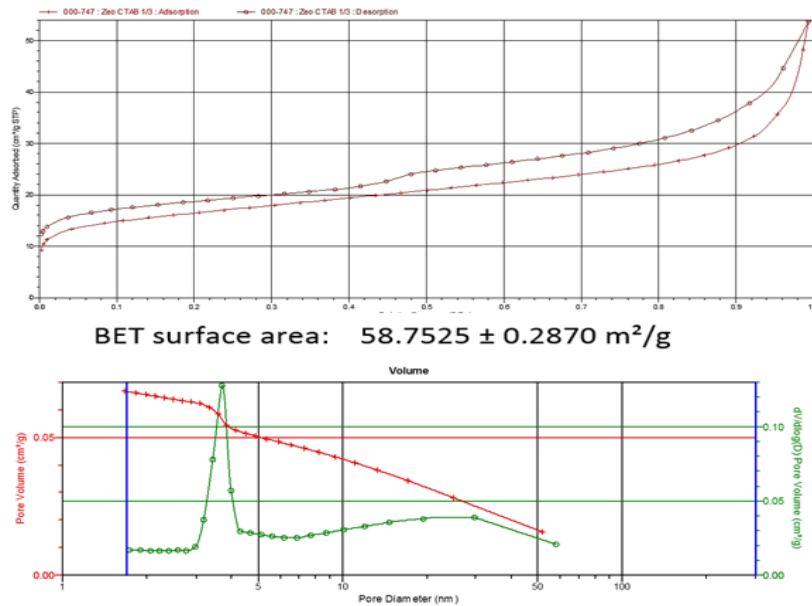
Figura 19. Espectro FTIR de la zeolita impregnada con CTAB.



Fuente: Reconstrucción en origen según datos del Laboratorio de Ifrarrojo (UIS)

La figura 20, que pertenece a un análisis BET utilizando nitrógeno esta vez; muestra como el diámetro de poro se mantiene, al igual que el volumen de poros y área superficial que disminuye de una manera no significativa.

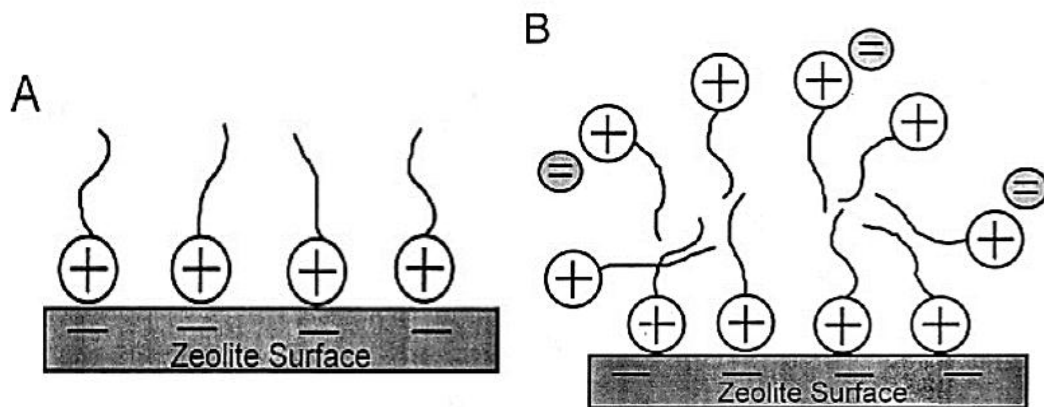
Figura 20. Isotermas de adsorción para área superficial y distribuciones de volumen y tamaño de poro de la zeolita impregnada con CTAB.



Fuente: Reporte de resultados del Laboratorio CICAT (UIS)

La impregnación de la zeolita con surfactante se realizó con una solución a baja concentración, puesto que se quiso evitar la formación de una bicapa que no cumpliría con el objetivo de dejar el poro libre para una absorción de moléculas del contaminante. La figura 21, muestra la apariencia de un surfactante catiónico adherido a la superficie ácida de una zeolita.

Figura 21. Formación de monocapa (A) y bicapa (B) de surfactante catiónico en la superficie de una zeolita ácida.



Tomado del artículo de Karadag et al (28).

El análisis de difracción de rayos x hecho a la zeolita modificada, mostró las fases mayoritarias descritas en la tabla 3, con la salvedad de que se identificó la glauconita y un silicato de magnesio y sodio como posibles fases minoritarias. Esto puede obedecer a alguna clase de fase formada a partir de los residuos de otras que se intentó remover con el tratamiento ácido (se deduce por el contenido de hierro y aluminio presentes en la fase), ya que no se cree factible que el proceso de impregnación haya tenido efecto en la conformación cristalina de la muestra (ver anexo C).

7.8 DISEÑO Y PUESTA EN PRÁCTICA DE UNA MATRIZ EXPERIMENTAL.

Se tomó una muestra de suelo y se pasó por tamiz de 10 mesh. La muestra presentó las características que se observan en la tabla 6. Su apariencia fue la mostrada en la figura 22.

Tabla 6. Características de la muestra de suelo.

pH	CIC	CE	%C	Ca	Mg	Na	K	Textura=FRANCO			B	Fe	Mn	Cu	Zn	S	P
	meq/100g	mmhos/cm		meq/100g				%Arena	%Limo	%Arcilla							
6.9	10.0	0.07	0.64	7.29	1.86	0.21	0.18	40	36	24	0.27	21.4	4.06	1.50	0.76	8.15	87.9

Figura 22. Muestra de suelo tamizada para ensayos de remediación.



Fuente: Autor

Se realizó un diseño factorial completamente al azar 2x2x4, en donde las variables fueron: naturaleza del absorbente, cantidad de absorbente y tiempo de contacto. A su vez, los niveles de cada variable fueron: zeolita natural (N) y zeolita modificada (M), combinaciones zeolita-suelo contaminado: 0-100, 10-90, 20-80 y 30-70 y tiempo de contacto de 8 días y 15 días. En la tabla 7, se presenta el resumen de cada tratamiento y el planteamiento de la hipótesis nula y alterna.

Figura 23. Apariencia de la muestra de suelo contaminada.



Fuente: Autor.

Tabla 7. Tabla de resumen del diseño experimental planteado.

No.	X1X2X3	PROMEDIOS TPH (mg/Kg)
	TRATAMIENTOS	
1	(--0)	12553
2	(+-0)	12553
3	(-+0)	12633
4	(++0)	12633
5	(--1)	9800
6	(+-1)	10033
7	(-+1)	10090
8	(++1)	10387
9	(--2)	9480
10	(+-2)	8597
11	(-+2)	9200
12	(++2)	8353
13	(--3)	7657
14	(+-3)	7027
15	(-+3)	7360
16	(++3)	6870
VARIABLES Y NIVELES	X1=N,M	Ho= No hay dif. Ha= Al menos 1 tratamiento es diferente
	X2= 8,15	
	X3=0,1,2,3	

Ho = Hipotesis nula.

Ha = Hipótesis alterna.

Se procedió a contaminar el suelo con una cantidad de hidrocarburo parafínico en mezcla 50/50 con aceite mineral (Anexos G y H), simulando un derrame leve. En la figura 23. Puede verse la apariencia del suelo contaminado. Las mezclas del suelo

contaminado con zeolita natural y modificada en relación de 0-100, 10-90, 20-80 y 30-70 (zeolita-suelo) se esquematizan en la figura 24.

Figura 24. Apariencia de los tipos de zeolita a evaluar y serie de mezclas de remediación.



Fuente: Autor

Bajo condiciones de temperatura y humedad promedio de 26°C y 70%, a los ocho días después de haber hecho la mezcla de suelo contaminado con los dos tipos de zeolita y tras tres volteos se hicieron las primeras mediciones de TPH. Esta medición, se realizó con base en la norma EPA SW-846 9071b, y US EPA 821-B94-004b de 1995, con extracción de hidrocarburos por el método soxhlet y cuantificación por gravimetría. La segunda medición, se realizó a los 15 días y después de seis volteos.

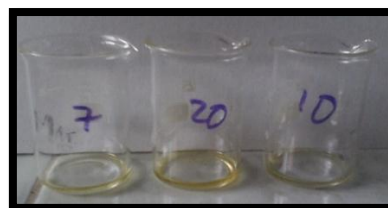
Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 9 y la evidencia del proceso se muestra en las figuras 25 y 26.

Figura 24. Representación de la extracción por soxhlet.



Las limitaciones de éste tipo de extracción incluyen la no recuperación de fracciones volátiles y fracciones muy pesadas de sustancias como el petróleo crudo.

Figura 25. Apariencia de la película de hidrocarburo extraído para la cuantificación gravimétrica.



Fuente: Autor

El valor del pH resultante en cada una de las mezclas de remediación se muestra en la tabla 8.

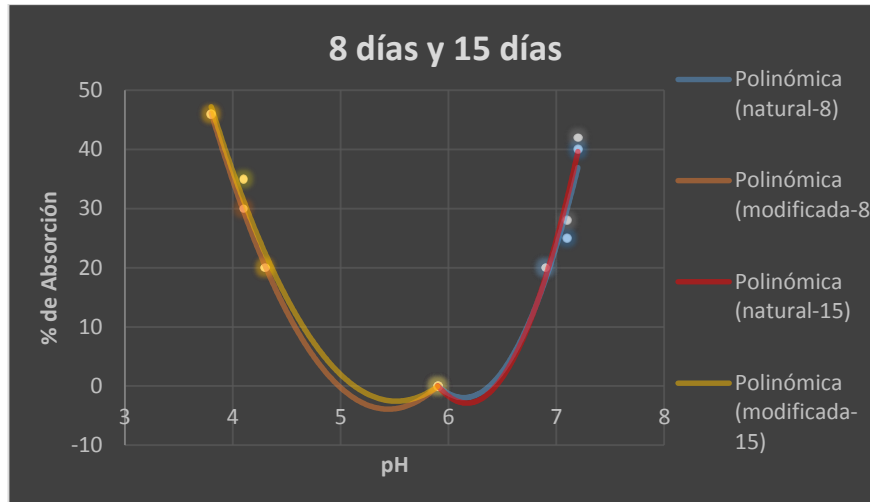
Tabla 8. Valores de pH de las mezclas de remediación.

MUESTRA	pH
Cero-N	5,9
Cero-M	5,9
Diez-N	6,9
Diez-M	4,3
Veinte-N	7,1
Veinte-M	4,1
Treinta-N	7,2
Treinta-M	3,8

N= Normal natural, M= Modificada Natural.

La muestra contaminada y las mezclas de remediación con zeolita natural casi no variaron el pH de la muestra inicial de suelo; pues éste estuvo entre 6 y 7. Sin embargo, las muestras con zeolita modificada presentaron una disminución en el pH de casi 2 puntos (alrededor de 4). Debido al tratamiento ácido se preveía que éstas muestras disminuyeran el pH en las mezclas, pues en general el proceso de remoción del aluminio por medio de soluciones ácidas deja a la zeolita con características ácidas es decir que los grupos silanoles Al-O-Si se unen a hidronios y remplazan sus cationes intercambiables; pero esa disminución en el pH puede no favorecer los procesos de adsorción del contaminante pues en la interface líquida podrían estar sustancias que compitieren con él, más afines en éstas circunstancias. El comportamiento del material respecto a la % de absorción y el pH se presenta en la figura 27.

Figura 26. Curvas del comportamiento de las mezclas zeolita-suelo en la absorción a un pH dado.



Fuente: Autor

Las curvas en la figura 27 muestran que la zeolita modificada tiende a menores pH entre más alto es el porcentaje de absorción. Exactamente lo contrario se observa en el caso de la zeolita natural.

La aplicación del surfactante al parecer no tuvo gran efecto sobre el pH de la zeolita modificada ya que éste posee un pH de alrededor de 6. El desarrollo de los cultivos se da habitualmente entre pH de 5.5 y 7, de manera que los pH ácidos no son muy favorables.

En las tablas 9 y 10 se observan los resultados obtenidos para los porcentajes de absorción de las mezclas de remediación y su correspondiente análisis de varianza.

Según ANOVA, el resultado de la prueba de Fisher o valor de la F es mucho mayor que el valor crítico que figura allí mismo en la tabla 10. De manera que se rechaza la hipótesis nula H_0 y se acepta la hipótesis alterna H_a ; así que debe haber al menos un tratamiento diferente. Se aboca a la prueba de Tukey (Anexo B). En la tabla 11 se presentan los valores relevantes para realizar dicha prueba.

Tabla 9. Resultados de la medición de TPH.

%zeolita/suelo	(10-90)N	R	RR	(10-90)M	R	RR	(20-80)N	R	RR	(20-80)M	R	RR	(30-70)N	R	RR	(30-70)M	R	RR	BLANCO
TPH (mg/Kg)-8 días	10.670	10.590	8.140	9.333	10.780	9.999	10.150	9.400	8.890	9.340	8.080	8.370	7.970	7.043	7.570	7.060	7.450	6.570	
PROMEDIO	9.800			10.037			9.480			8.597			7.528			7.027			12.550
% ABSORCIÓN	20%			20%			25%			30%			40%			46%			
TPH (mg/Kg)-15 días	10.270	10.370	9.630	10.880	10.010	10.270	9.410	8.710	9.480	8.280	7.840	8.940	7.520	7.480	7.080	6.720	7.240	6.650	
PROMEDIO	10.090			10.387			9.200			8.353			7.360			6.870			12.633
% ABSORCIÓN	20%			20%			28%			35%			42%			46%			

R= réplica 1, RR= réplica 2, N= Normal natural, M= Modificada Natural.

Se realizó ANOVA de un factor a los datos obtenidos. En la tabla 10 se muestra dicho análisis.

Tabla 10. ANOVA de un factor para los datos obtenidos en el diseño factorial completamente al azar 2x2x4.

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	
Cero-N		6	75560	12593	198347
Cero-M		6	75560	12593	198347
Diez-N		6	59670	9945	917030
Diez-M		6	61260	10210	328040
Veinte-N		6	56040	9340	256720
Veinte-M		6	50850	8475	314550
Treinta-N		6	45050	7508	81497
Treinta-M		6	41690	6948	126697

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	186408933	7	26629847,6	87,99	2,88969E-22	2,249
Dentro de los grupos	12106133	40	302653,3			
Total	198515067	47				

Tabla 11. Prueba de Tukey para el diseño 2x2x4 planteado.

HSD (95%)	950
MULTIPLICADOR	4,23
MS_E	302653
N	6

$$T_{\alpha} = q_{\alpha}(a, f) * \sqrt{\frac{MS_E}{N}} = HDS$$

Dónde:

HSD = Valor de la diferencia significativa con el 95% de confianza.

Multiplicador = Distribución de rango estudentizado para 40 grados de libertad.

MSE = Estimación de la varianza del error residual.

n = Tamaño maestral de cada nivel del factor.

Según el valor de HSD se realiza el análisis para estimar que tratamientos son diferentes entre sí. En la tabla 12 se observa éste análisis.

Tabla 12. Resultados comparables con el valor HSD para establecer diferencias entre tratamientos.

	Cero-N	Cero-M	Diez-N	Diez-M	Veinte-N	Veinte-M	Treinta-N	Treinta-M
Cero-N		0	2648	2383	3253	4118	5085	5645
Cero-M			2648	2383	3253	4118	5085	5645
Diez-N				265	605	1470	2437	2997
Diez-M					870	1735	2702	3262
Veinte-N						865	1832	2392
Veinte-M							967	1527
Treinta-N								560
Treinta-M								

Según la tabla 12, no hay diferencia entre el tipo de zeolita empleada, más bien la diferencia la hace la cantidad, ya que los valores sombreados son menores que HDS.

8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En los capítulos de introducción, justificación, antecedentes y marco teórico se habló de las características especiales que presenta un material como la zeolita para realizar específicamente tareas de remediación; retirando algún contaminante en matrices tan diferentes como el aire, el agua y el suelo. Sin embargo en la mayor parte del desarrollo de éstas funciones como agente remediador se la ha usado en forma pura, ya sea como resultado de aislamiento o síntesis.

Así pues, existen varios trabajos que avalan el desempeño del material que exhibe cualidades de ad y ab sorbente, dependiendo de las condiciones iniciales con las cuales se cuente, de la matriz y de la naturaleza del contaminante (28,19). Es de agregar que la adsorción, siempre se da en la superficie de un material y puede ocurrir un enlace químico o puede solamente ocurrir lo que se conoce como fisisorción; en cambio la absorción, funciona como la disolución de una sustancia en una fase sólida o líquida (36,11). Como se dijo en el marco teórico, debido a la alta estabilidad y numerosas imperfecciones justificadas en su relación Si/Al, sustituciones compensan con protones ácidos o cationes extraframework, esto hace a las zeolitas desempeñarse bien como catalizadores heterogéneos, en donde el fenómeno de adsorción es el preponderante.

En este trabajo, además de querer dar solución a la problemática de los suelos contaminados con hidrocarburos que se extienden por gran parte del país, también se tuvo la idea de aprovechar un material como la zeolita pero en estado natural. Una zeolita natural a menos que sea sometida a procesos de aislamiento, está acompañada de otras fases minerales que no necesariamente son cristalinas como se evidencia en la caracterización de los diferentes análisis presentados. Teniendo esto en cuenta; los valores obtenidos en el porcentaje de cristalinidad así como en la relación Si/Al calculada representan la suma de las contribuciones de todas las fases presentes en el material de partida.

Entonces, teniendo en cuenta los costos de aislar o sintetizar el material en cantidad de toneladas comparativamente con los costos de extracción directa de los afloramientos de las canteras, el hecho de considerar en éste trabajo una zeolita natural, se presume de importancia.

Así pues, siguiendo los procedimientos más sencillos como la remoción del aluminio con un tratamiento ácido para ampliar el tamaño de los poros y retirar el hierro interferente, al mismo tiempo que la adición de un compuesto surfactante; se consideró mejorar la eficiencia y aumentar el carácter hidrofóbico de la zeolita y que su afinidad por el hidrocarburo en este caso fuera mayor. Los análisis de DRX, FRX, RMN, FTIR, BET, evidencian que en la globalidad del material, o mejor, en el total de los constituyentes de la zeolita natural, los objetivos de reducción de la cantidad de aluminio e impregnación del compuesto surfactante se cumplieron.

Se entiende que las apreciaciones hechas a nivel estructural competen a la fase mayoritaria identificada que fue la clinoptilolita, pero no son enteramente aplicables al resto del material.

En cuanto a la medición de los TPH las limitaciones que se encuentran desde el punto de vista de la medición misma -y con esto se hace referencia a que la cuantificación por gravimetría no contempla la fracción volátil del contaminante y que en sí no se ha podido establecer una correspondencia con los resultados obtenidos en otras formas de cuantificación como son cromatografía e infrarrojo- no son obstáculo para apreciar la validez del resultado. De manera que es alentadora la reducción de casi un 50% de la presencia del hidrocarburo del suelo contaminado.

De esta manera puede observarse que durante todo el proceso, se conjugó de la forma más idónea el peso de los factores para conseguir la eficiencia esperada en el absorbente. Sin embargo, se debe hacer control sobre la concentración de sitios ácidos que decrecen con el incremento de la proporción Si/Al, puesto que la fuerza

ácida y la actividad de los coeficientes protónicos incrementa con el decrecimiento del contenido de aluminio. Por esto la disminución del pH en la muestra modificada.

9. CONCLUSIONES

- 1) El tratamiento ácido que se realizó a la muestra de zeolita natural con la que se trabajó pudo no haber sido suficiente para realizar una desaluminación considerable y así intentar controlar la cantidad de contaminante que se absorbiera; a pesar de que los resultados demostraron poca afectación a la cristalinidad de la muestra y un tamaño de poro de 34 Å que se encuentra en la escala de los mesoporos. También, el descenso del pH pudo crear una barrera para la adsorción inicial del contaminante y su posterior absorción.
- 2) La ampliación del tamaño de poro pudo hacerse mayor siguiendo procedimientos como el descrito por García-Basabe, donde se plantea un procedimiento hidrotérmico al tiempo de sucesivos tratamientos ácidos con HCl en baja concentración. Sin embargo, no se observó apego al procedimiento tomando en consideración los costos y el tiempo tanto en la evaluación de los TPH como en los escalamientos.
- 3) La prueba de Tukey mostró diferencias significativas atribuibles a la variable de cantidad de absorbente, modificación y tiempo de contacto en su orden.
- 4) Se considera entonces, que por tratarse de una zeolita natural y teniendo en cuenta la cantidad de interferencias que esta puede presentar a un procedimiento típico de remoción del aluminio por vía ácida; los resultados obtenidos pueden servir como orientador a un trabajo posterior ya que la prueba de TPH resultó en una absorción del 50% del hidrocarburo con respecto al blanco.
- 5) En los capítulos de justificación y antecedentes, al igual que en la descripción de las características y usos de las zeolitas en el marco teórico; se puede observar como éste material tiene múltiples ventajas como agente remediador en diferentes las diferentes fases ambientales (aire, agua, suelo). Con éste trabajo se dispuso realizar el monitoreo del comportamiento de una

zeolita natural como absorbente de hidrocarburos en una matriz de suelo y es claro que frente a una zeolita sintética hay desventajas por las interferencias que en un momento dado se pueden presentar, pero esto se ve compensado por la disponibilidad del material que reduce costos y la posibilidad de usarlo en grandes cantidades.

- 6) La Constitución Nacional en sus artículos 8, 79 y 95; menciona que los habitantes de éste país tenemos derecho a disfrutar de un ambiente sano y también que es deber del gobierno tanto como de los gobernados proteger los recursos naturales y velar por la conservación del ambiente. Sin embargo, como es sabido la economía colombiana ha dependido de la explotación del recurso petrolero durante más de medio siglo y no se cuenta con una norma que reglamente el límite de contaminación para los suelos que sufran las consecuencias de la explotación o de derrames. Actualmente, se ha promovido especialmente por la empresa insignia encargada de administrar éste recurso en Colombia; el uso de microorganismos para recuperar zonas afectadas, no obstante, la remediación con sustancias minerales u orgánicas puede funcionar como coadyuvante. Esa es la finalidad de estudios como el que se presenta en éste trabajo.
- 7) El recurso suelo tiene diferentes destinaciones. Existe la función agrícola, la función pecuaria, la de sostenimiento de viviendas, la de explotación industrial (minera, petrolera, etc) y la función de zonas de reserva forestal; es importante que exista reglamentación para su preservación y recuperación y así podría tenerse un avance en los tipos de análisis implementados como la medición de los TPH y test de absorción.

10. RECOMENDACIONES

- 1) Tener en cuenta la mayor cantidad de factores que controlan los procesos de adsorción y absorción del contaminante en la interface y en la superficie del material absorbente.
- 2) Realizar la modificación con mayor apego a metodologías probadas para tener una idea muy clara del comportamiento del material en la remediación.
- 3) En lo posible trabajar con muestras extraídas de un lugar donde haya ocurrido una contaminación real para que los resultados tengan un mayor alcance.

BIBLIOGRAFÍA

1. Adebajo M.O., Frost R.L., Klopogge J.T., Carmody O. and Kokot S. Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties. En: Journal of Porous Materials. No. 10 (2003); pp.159–170.
2. Atlas, R., Bartha, R. Ecología microbiana y microbiología ambiental. Madrid: Ed. Addison Wesley, 2002. 561p.
3. Bravo, E. Los impactos de la explotación petrolera en ecosistemas tropicales y la biodiversidad. [en línea]. http://www.inredh.org/archivos/documentos_ambiental/impactos_explotacion_petrolera_esp.pdf.
4. Benco, L.; Demuth, T. & Hutschka, F. Catalytic conversion of hydrocarbons over zeolites from first principles. Computational Materials Science, 27, 2003, pp 87–95.
5. Breck, D.W. Zeolite Molecular Sieves. Malavar: Jhon Wiley & Sons; 1974.
6. Cadena, D. A. Biorremediación Microbiana de Suelos Contaminados con Hidrocarburo en la Antigua Area de Tratamiento Biológico (ATB) de la Gerencia Refinería Barrancabermeja. Bucaramanga, 2013. Trabajo de grado (Maestría en Química Ambiental). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química.
7. Calabrese, E.; Kostecki, P. Hydrocarbon Contaminated Soils. Boca Ratón: Lewis Publishers; 1993.
8. Castillo, A.; Edwards, A.; Joubert, S. & Johan, F. Efecto de la acidez en el comportamiento de tamices moleculares para la obtención de ésteres. Trabajo de grado (Ing. Química). Universidad Central de Venezuela. Caracas 2002, pp 25.
9. Cespedes, M.; Rodriguez, I.; Petranovskii, V.; Rizo, R. & Aguilera, L. Zeolitas Naturales De Diferentes Yacimientos Cubanos: Composición y Estabilidad Química Y Térmica. Revista cubana de química, 2011, pp. 80-88.

10. Cuchimaque, C. Remoción de hierro y manganeso en aguas naturales por adsorción-oxidación sobre zeolita natural tipo clinoptilolita. Trabajo de grado (Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Bucaramanga 2006.
11. Chi, F.H. The Influence of Black Carbon on the Sorption and Desorption of Two Model PAHs in Natural Soils. *Bulletin Environmental Contamination Toxicological*, 92, 2014, pp 44–49.
12. Choi H.M. and Cloud R.M. Natural sorbents in oil spill cleanup. En: *Environmental Science and Technology* 26 (4) (1992), pp. 772-776.
13. Choi H.M. Needlepunched cotton nonwovens and other natural fibers as oil cleanup sorbents. En: *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 31 (6) (1996), pp. 1441-1457.
14. Choi, H.M. and Moreau, J.P. Oil sorption behavior of various sorbents studied by sorption capacity measurement and environmental scanning electron microscopy. En: *Microscopy Research and Technique*. No. 25 (1993); pp. 447-455.
15. Doerffer, J.W. *Oil Spill Response in the Marine Environment*. En: Pergamon Press, 1992.
16. Frazao-Ndumba, M.; Orozco Melgar, G.; Coello-Velázquez, A. & Aguado Menéndez, J.M. Caracterización mineralógica de tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes para su beneficio por molienda diferencial. *Minería y Geología*, v.23 n.4, 2007, pp. 1-18.
17. Fyfe, C.A.; Feng, Y.; Grondy, H.; Kokotailo, G.T. & Gies, H. One- and two-dimensional high-resolution solid-state NMR studies of zeolite lattice structures. *Chemical Reviews*. 91 (1991) 1525–1543.
18. Garcia-Basabe, et al. Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization. En : *Microporous and Mesoporous Materials*, 135, 2010, pp. 187–196.

19. Hernandez, A.I. et al. Adsorción de Hidrocarburos Clorados en Sustratos con Microporos: Clinoptilolitas Desaluminizadas y SiO₂. *Revista Internacional Contaminación Ambiental*, 21 (4), 2005, pp 183-191.
20. Hyun, S.O., Vinyard, B.T.Noelie, Bertoniere, R., Trask-Morrell, B.J., Moreau, J.P. Thermobonded nonwoven fabrics made from cotton/synthetic-fiber blends: physical properties. En: *Journal of the Textile Institute*, 84 (2) (1993), pp. 237-254.
21. Karadag, D.; Akgul, E.; Tok, S. et al. Basic and Reactive Dye Removal Using Natural and Modified Zeolites. En: *Journal of Chemical and Engineering Data*. No.52 (6), pp. 2436-2441.
22. Kelay, A.; Williams, C. & Fullen, M. Remediation of Oil Spills using Zeolites. The 6th International Congress of the European Society for Soil Conservation, Thessaloniki (Greece), 2011.
23. Kogelbauer, A. and Prins, R. Zeolites. En: John H. Moore and Nicholas D. Spencer. *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry*. Volumen 3. IOP Publishing Ltda. 2003. Capítulo 2.12
24. Mallavarapu, M.; Balasubramanian, R.; Kadiyala, V.; Nambrattil, S. & Ravi, N. Bioremediation approaches for organic pollutants: A critical perspective. En: *Environment International*, 37(2011), pp. 1372-1375.
25. Morante, F.E. Las Zeolitas de la Costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, Caracterización y Aplicaciones. Madrid, 2004. . Trabajo de grado (Ingeniero Geólogo). Universidad Politécnica de Madrid.
26. Morante, F.E. Las Zeolitas De La Costa De Ecuador (Guayaquil): Geología, Caracterización Y Aplicaciones. Tesis Doctoral en Geología. Universidad Politécnica de Madrid, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid. Ecuador 2004, pp 209-222.
27. Monografías.com. Metalurgia de minerales no metálicos: Zeolitas. [en línea]. <http://www.monografias.com/trabajos/zeolitas/zeolitas.shtml>
28. Panagiotis, M. Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144, 2011, pp 15–18.

29. Pramatha Payra, Prabir K. Dutta. Zeolites: A Primer. En: Scott M . Auerbach Kathleen A . Carrado , and Prabir K . Dutta. Handbook of Zeolite Science and Technology. Marcel Dekker inc. 2001. Capítulo 1.
30. Restrepo, R. Derrame de hidrocarburos. Impacto en los ecosistemas tropicales. ECOPETROL Instituto Colombiano de Petróleo. 2002.
31. Rivera, A., et al. Natural and Sodium Clinoptilolites Submitted to Acid Treatments: Experimental and Theoretical Studies. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117, pp. 4079–4088.
32. Rivera, A.; Farias T.; Ruiz-Salvador, A.R. & De Ménorval, L.C. Preliminary characterization of drug support systems based on natural clinoptilolite, Microporous and Mesoporous Materials. 61 (2003) 249-259.
33. Saval, B. S. 1995. Acciones para le Remediación de Suelos en México. Segundo Minisimposio Internacional sobre Contaminantes del Agua y Suelo. Instituto de Ingeniería. UNAM. [en línea]. <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/gacetas/422/restauracion.html>
34. Sudip K. Samanta, Om V. Singh & Rakesh K. Jain. Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation. En: Trends in Biotechnology. Vol 20. No. 6 (2002); pp. 243-248.
35. Sullivan, E.J.; Carey, J.W. and Bowman, R.S. thermodynamics of Cationic Surfactant Sorption onto Natural Clinoptilolite. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 206, pp. 369-380.
36. Sun, H; Tateda, M; Ike, M. & Fujita, M. Short- and long-term sorption/desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons onto artificial solids: effects of particle and pore sizes and organic matters. Water Research, 37, 2003, pp 2960–2968.
37. Surfactantes. Cuaderno FIRP S300-A (Laboratorio de formulación interfaces reología y procesos). Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela. 2002 [en línea]. <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S300A.pdf>.

38. Teas, C., Kalligeros, S., Zanicos, F., Stournas, S., Lois, E. and Anastopoulos, G. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up. En: *Desalination*. No. 140 (2001); pp 259-264.
39. Teutli-León, M.M., Ruiz-Tagle, A.C., Rodríguez-Zamora, K. Gavito, I., González-Araoz, M.P., Oropeza-Guzmán, M.T., González-Martínez, I. Remediación de suelos contaminados por hidrocarburos y de lodos de recorte mediante electrolisis, compuestos oxidantes y zeolitas naturales. En: *Tecnología y Ciencia*, 18(2) (2003); pp. 81-89.
40. Toyoda, M., Aizawa, J., Inagaki, M. Sorption and recovery of heavy oil by using exfoliated graphite En: *Desalination*, 115 (1998) 199.
41. Wang S. & Peng, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. En: *Chemical Engineering Journal*. No. 156 (2010); pp 11–24.
42. Zamora, A.; Ramos, J. & Arias, M. Efecto de la contaminación por hidrocarburos sobre algunas propiedades químicas y microbiológicas de un suelo de sabana. En: *Bioagro*. 24 (1), 2012, pp. 5-12.

ANEXOS

ANEXO A. ECUACIÓN PARA EL CÁLCULO DE LA RELACIÓN Si/Al A PARTIR DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR RMN

Las señales integradas en 55 ppm y 0 ppm del espectro de resonancia del protón ^{27}Al , se requieren para el cálculo de la relación Si/Al. La ecuación usada propuesta en el artículo de Rivera et al (31) se presenta a continuación.

$$(Si/Al)_{fr} = (Si/Al)_t * \left(\frac{I_{55} + I_0}{I_{55}} \right)$$

Dónde:

(Si/Al)_t = Relación total silicio aluminio, extraída del resultado de fluorescencia de rayos x.

I₅₅, I₀ = Áreas integradas en 55 ppm y 0 ppm.

(Si/Al)_{fr} = Relación Si/Al en el enrejado o framework.

ANEXO B. TABLA DE COEFICIENTES PARA LA PRUEBA ESTADÍSTICA DE TUKEY

Después de haber realizado el análisis ANOVA y de haber comprobado que el valor de la F calculada es mucho mayor que el valor crítico tabulado, y estableciendo en la hipótesis alterna que al menos uno de los tratamientos es diferente; se procedió a realizar la prueba de Tukey para conocer el comportamiento de los tratamientos.

La tabla usada para obtener el valor del multiplicador en los niveles del 95% y 99% se presenta a continuación.

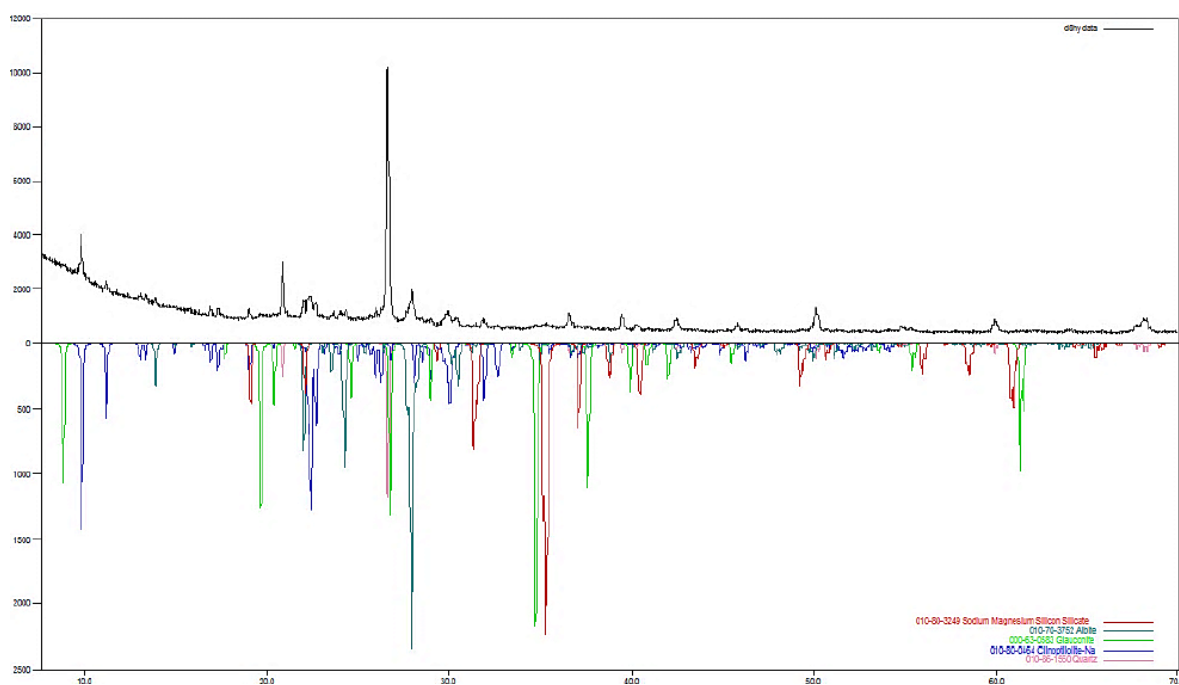
Grados de libertad Término del error		k = número de medias									
↓	p (α)	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
5	.05	3.64	4.60	5.22	5.67	6.03	6.33	6.58	6.80	6.99	
	.01	5.70	6.98	7.80	8.42	8.91	9.32	9.67	9.97	10.24	
6	.05	3.48	4.34	4.90	5.30	5.63	5.90	6.12	6.32	6.49	
	.01	5.24	6.33	7.03	7.56	7.97	8.32	8.61	8.87	9.10	
7	.05	3.34	4.16	4.68	5.06	5.38	5.61	5.82	6.00	6.16	
	.01	4.95	5.92	6.54	7.01	7.37	7.68	7.94	8.17	8.37	
8	.05	3.26	4.04	4.53	4.89	5.17	5.40	5.60	5.77	5.92	
	.01	4.75	5.64	6.20	6.62	6.96	7.24	7.47	7.68	7.86	
9	.05	3.20	3.95	4.41	4.76	5.02	5.24	5.43	5.59	5.74	
	.01	4.60	5.43	5.96	6.35	6.68	6.91	7.13	7.33	7.49	
10	.05	3.15	3.88	4.33	4.65	4.91	5.12	5.30	5.46	5.60	
	.01	4.48	5.27	5.77	6.14	6.43	6.67	6.87	7.05	7.21	
11	.05	3.11	3.82	4.28	4.57	4.82	5.03	5.20	5.35	5.49	
	.01	4.39	5.15	5.62	5.97	6.25	6.48	6.67	6.84	6.99	
12	.05	3.08	3.77	4.20	4.51	4.75	4.95	5.12	5.27	5.39	
	.01	4.32	5.05	5.50	5.84	6.10	6.32	6.51	6.67	6.81	
13	.05	3.06	3.73	4.15	4.45	4.69	4.88	5.05	5.19	5.32	
	.01	4.26	4.96	5.40	5.73	5.98	6.19	6.37	6.53	6.67	
14	.05	3.03	3.70	4.11	4.41	4.64	4.83	4.99	5.13	5.25	
	.01	4.21	4.89	5.32	5.63	5.88	6.08	6.26	6.41	6.54	
15	.05	3.01	3.67	4.08	4.37	4.59	4.78	4.94	5.08	5.20	
	.01	4.17	4.84	5.25	5.56	5.80	5.99	6.16	6.31	6.44	
16	.05	3.00	3.65	4.05	4.33	4.56	4.74	4.90	5.03	5.15	
	.01	4.13	4.79	5.19	5.49	5.72	5.92	6.08	6.22	6.35	
17	.05	2.98	3.63	4.02	4.30	4.52	4.70	4.86	4.99	5.11	
	.01	4.10	4.74	5.14	5.43	5.66	5.85	6.01	6.15	6.27	
18	.05	2.97	3.61	4.00	4.28	4.49	4.67	4.82	4.96	5.07	
	.01	4.07	4.70	5.09	5.38	5.60	5.79	5.94	6.08	6.20	
19	.05	2.96	3.59	3.98	4.25	4.47	4.65	4.79	4.92	5.04	
	.01	4.05	4.67	5.05	5.33	5.55	5.73	5.89	6.02	6.14	
20	.05	2.95	3.58	3.96	4.23	4.45	4.62	4.77	4.90	5.01	
	.01	4.02	4.64	5.02	5.29	5.51	5.69	5.84	5.97	6.09	
24	.05	2.92	3.53	3.90	4.17	4.37	4.54	4.68	4.81	4.92	
	.01	3.96	4.56	4.91	5.17	5.37	5.54	5.69	5.81	5.92	
30	.05	2.89	3.49	3.85	4.10	4.30	4.46	4.60	4.72	4.82	
	.01	3.89	4.45	4.80	5.05	5.24	5.40	5.54	5.65	5.76	
40	.05	2.86	3.44	3.79	4.04	4.23	4.39	4.52	4.63	4.73	
	.01	3.82	4.37	4.70	4.93	5.11	5.26	5.39	5.50	5.60	
60	.05	2.83	3.40	3.74	3.98	4.16	4.31	4.44	4.55	4.65	
	.01	3.76	4.28	4.59	4.82	4.99	5.13	5.25	5.36	5.45	
120	.05	2.80	3.36	3.68	3.92	4.10	4.24	4.36	4.47	4.56	
	.01	3.70	4.20	4.50	4.71	4.87	5.01	5.12	5.21	5.30	
∞	.05	3.31	3.63	3.86	4.03	4.17	4.29	4.39	4.47	4.54	
	.01	4.12	4.40	4.60	4.76	4.88	4.99	5.08	5.16	5.24	

ANEXO C. DIFRACTOGRAMA DE LAS FASES IDENTIFICADAS DESPUÉS DE LA ADICIÓN DE SURFACTANTE

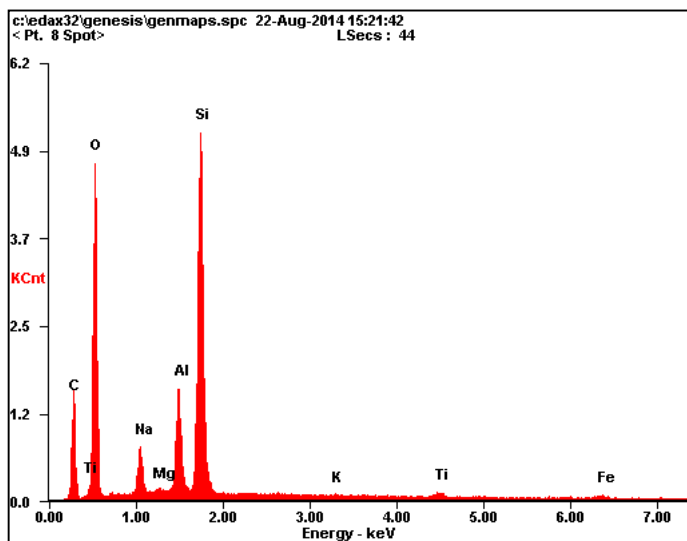
Para la identificación de las fases cristalinas por DRX se usan bases de datos que en difractograma de la muestras aparecen en posición invertida y en diferentes colores. Ellas se comparan con las señales del difractograma de la muestra y se establece la identificación.

I. ZEO-13 (d8hy)

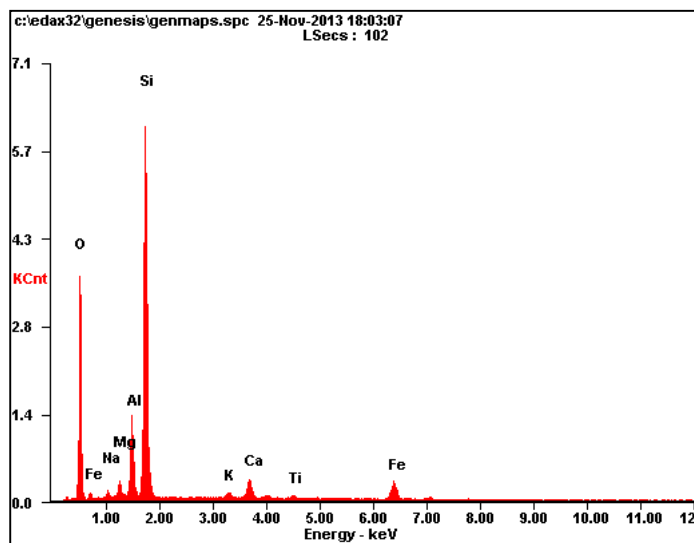
	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalino	Si O_2	010-86-1560	Cuarzo
	$\text{Na}_{2.88} \text{K}_{0.37} \text{Mg}_{0.80} \text{Ca}_{0.84} \text{Ba}_{0.15} (\text{Al}_{6.84} \text{Si}_{29.16} \text{O}_{72}) (\text{H}_2\text{O})_{20.48}$	010-80-0464	Clinoptilolita
	$\text{K} (\text{Fe}, \text{Al})_2 (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$	000-63-0583	Glauconita
	$(\text{Na}_{0.98} \text{Ca}_{0.02}) (\text{Al}_{1.02} \text{Si}_{2.98} \text{O}_8)$	010-70-3752	Albita
	$(\text{Na}_2 \text{Mg}) \text{Si}_2 (\text{Si O}_4)_3$	010-80-3249	Silicio Sodio Magnesio Silicato



ANEXO D. INFORME EDS DE LA ZEOLITA NATURAL Y MODIFICADA




<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>OK</i>	40.92	56.76
<i>NaK</i>	00.73	00.70
<i>MgK</i>	01.55	01.42
<i>AlK</i>	07.25	05.96
<i>SiK</i>	37.74	29.82
<i>KK</i>	00.73	00.42
<i>CaK</i>	03.10	01.71
<i>TiK</i>	00.56	00.26
<i>FeK</i>	07.41	02.95
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF




<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	26.33	36.92
<i>OK</i>	41.24	43.42
<i>NaK</i>	03.75	02.75
<i>MgK</i>	00.21	00.15
<i>AlK</i>	05.94	03.71
<i>SiK</i>	20.83	12.49
<i>KK</i>	00.15	00.07
<i>TiK</i>	00.71	00.25
<i>FeK</i>	00.84	00.25
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

ácido

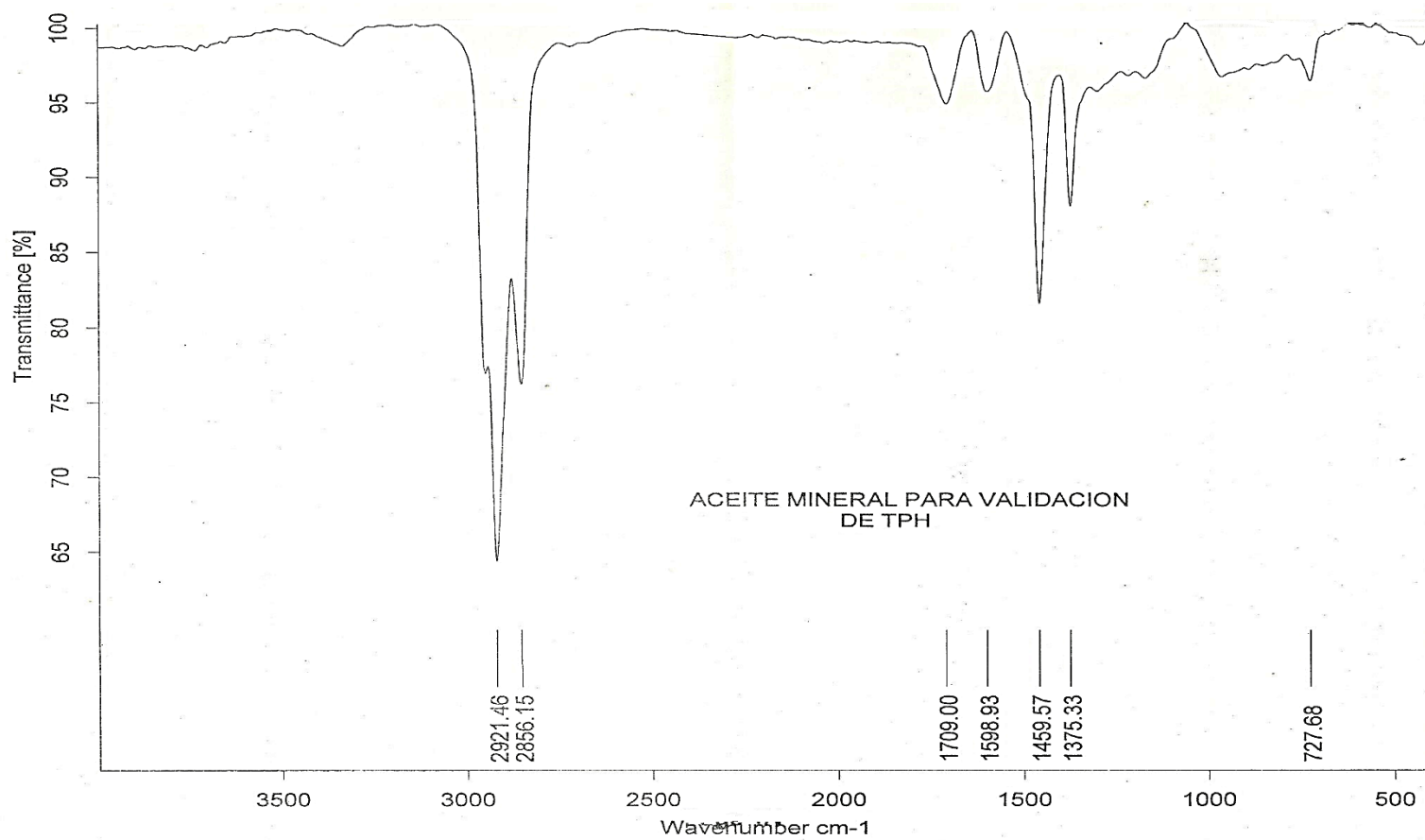
ANEXO E. FICHA TÉCNICA ZEOCOL

<p>ZEOCOL S.A.S. NIT: 900.305.553-6</p> 	FICHA TÉCNICA	
	<p>NOMBRE: ZEOCOL AGRÍCOLA</p>	
1. DESCRIPCIÓN DEL PRODUCTO:		
1.1 Nombre Comercial:	ZEOCOL AGRICOLA	
1.2 Registro de Venta:		
- Colombia (ICA)	6610	
1.3 Clase de Producto:	Mineral natural de uso agrícola.	
1.4 Tipo de Formulación:	Granulado mayor a 1mm.	
1.5 Categoría Toxicológica:	No aplica	
1.6 Presentación:	50 Kg.	
2. COMPOSICIÓN GARANTIZADA:		
ELEMENTO	CONCENTRACIÓN	(%)
SiO ₂	63.0 – 68.6	
Al ₂ O ₃	11.6 -12.7	
TiO ₂	0.3 - 0.45	
Fe ₂ O ₃	1.07 – 2.08	
Na ₂ O	1.34 – 2.39	
K ₂ O	1.09 – 1.50	
CaO	2.78 – 5.78	
MgO	0.07 – 0.92	
CIC	120 meq /100 gr	

ANEXO F. FICHA DE SEGURIDAD ZEOCOL

		FICHA DE SEGURIDAD ZEOCOL	
1.- IDENTIFICACION DEL PRODUCTO			
Nombre Químico	Aluminosilicato hidratados altamente cristalizados		
Nombre Comercial Sinónimo	Zeolita		
Color	Verde azulado		
Presentación	Granulado y polvo (mallas 16 hasta 200)		
Formula Química	Na Al Si O ₂ H		
USOS DE LA SUSTANCIA	<ul style="list-style-type: none"> • En la agricultura como acondicionador y potencializador de fertilizante de suelos. • En la nutrición de animales, da eficiencia en el desarrollo del ganado haciendo decrecer el agua amoniacal en el sistema digestivo. • Acuicultura, absorbente de amonio. • Intercambio iónico. • Purificación del gas natural. • Purificación de agua para uso humano • Recuperación de aguas servidas <p>Mejorador de las condiciones físicas de los suelos Absorbente natural de acción rápida y liberación lenta</p>		
2.- COMPOSICION DEL PRODUCTO			
	Tipo	%	Elementos componentes
	Clinoptilolita	80.0	Ver análisis de laboratorio
3.- IDENTIFICACION DEL PELIGRO			
Producto considerado como No Peligroso. En caso de ventilación insuficiente usar equipo de respiración adecuado. Como cualquier producto en polvo, debe evitarse la exposición al mismo.			
4.- PRIMEROS AUXILIOS			
Contacto con los ojos		Lavar inmediatamente con agua y en caso de daños aparentes buscar atención médica.	

ANEXO G. ESPECTRO INFRARROJO DE ACEITE MINERAL



ANEXO H. ESPECTRO INFRARROJO DE UN CRUDO PARAFINICO

