

**SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE BAJA RELACIÓN Si/Al DEL TIPO LTA-H₃O⁺ A
PARTIR DE SÍLICE Y ALUMINIO POST-CONSUMO. ESTUDIO DE LA
BASICIDAD SUPERFICIAL**

DAVID LEONARDO RUIZ RIVERA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ESTRUCTURAL (GIQUE)
LABORATORIO DE RAYOS X
BUCARAMANGA
2015**

**SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE BAJA RELACIÓN Si/Al DEL TIPO LTA-H₃O⁺ A
PARTIR DE SÍLICE Y ALUMINIO POST-CONSUMO. ESTUDIO DE LA
BASICIDAD SUPERFICIAL**

DAVID LEONARDO RUIZ RIVERA

**Trabajo de grado para optar al título de
Químico**

Director

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

Codirector

JOSE HERNANDO QUINTANA MENDOZA Químico, MSc

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ESTRUCTURAL (GIQUE)
LABORATORIO DE RAYOS X
BUCARAMANGA
2015**

*A mi madre cuyo esfuerzo, apoyo y dedicación hicieron posible esta meta.
A mis hermanos que me motivan a seguir a delante a pesar de los improperios
que se encuentren en el camino.*

Agradecimientos

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

A José Quintana por compartir su conocimiento, por su guía, apoyo, tiempo y empeño en formarme como profesional.

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

A mi amiga y eterna compañera de laboratorio Andrea cuyo acompañamiento y amistad fueron claves en esta etapa de mi vida.

A Cristian en quien encontré una amistad incondicional.

A Natalia por darme una amistad donde sin importar la distancia que estuviera de mi hogar, ella me hace sentir en familia.

A esas personas que fueron parte fundamental de esta etapa y que por escenarios de la vida ya no se encuentran a mi lado.

Tabla de Contenido

INTRODUCCIÓN	15
1. MARCO TEÓRICO	16
1.1 Estructura de las Zeolitas	16
1.2 Propiedades de las Zeolitas	18
1.3 Aplicaciones de las Zeolitas.	19
1.4 Caracterización de las Zeolitas	20
1.5 Zeolita LTA.....	20
2. MARCO DE ANTECEDENTES	21
3. HIPÓTESIS	24
4. OBJETIVOS.....	24
4.1 Objetivo General.....	24
4.2 Objetivos Específicos.	24
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
5.1 Etapa 1. Precursores	25
5.1.1 Aluminio (Aluminio en solución)	26
5.1.2 Silicio (Silicio en solución).....	26
5.2 Etapa 2. Síntesis de zeolitas sódicas y mixtas (sodio/amonio).....	26
5.3 Etapa 3. Intercambios Iónicos	27
6. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	28
6.1 Etapa 1 Precursores Materias primas.....	28
6.1.1 Síntesis de Precursores para fases LTA-Na	29
6.1.2 Síntesis de Precursores para Fases LTA-NH ₄ -Na	30
6.2 Etapa 2 Síntesis de Zeolitas Sódicas y Sodio/Amonio	31
6.3 Etapa 3. Intercambios Iónicos	36
6.3.1 Análisis por ATR-IR	36
6.3.2 Intercambios iónicos a pH 10	38
6.3.3 Intercambios iónicos a pH 9	43
6.3.4 Intercambios Iónicos a pH 8	48
6.3.5 Intercambios Iónicos a pH 7	53
6.4 Etapa 4. Análisis de la influencia del pH.....	58

7. CONCLUSIONES	63
REFERENCIAS.....	64
BIBLIOGRAFÍA.....	68
ANEXOS.....	71

Índice de Figuras

Figura 1 Representación de unidades básicas de construcción de las Zeolitas	17
Figura 2 a) Diferentes conformaciones de anillos en las estructuras zeolíticas mostrando la relativa apertura de poro. b) Ejemplos de jaulas que se pueden generar según la forma y cantidad de anillos que unen.....	17
Figura 3 Estructura de la Zeolita (sodalita), conformada por cajas β y α y anillos de 4 unidades	18
Figura 4 Estructura de la zeolita Na A y la ubicación de sus sitios intercambiables.	21
Figura 5 Representación general de la metodología experimental.	25
Figura 6 Perfil de difracción de rayos X para sílice post-consumo tratada	29
Figura 7 Cuantificación de Aluminio después de la disolución del papel aluminio en NaOH.....	29
Figura 8 Cuantificación de Silicio después de la disolución de la silica gel en NaOH	30
Figura 9 Comparación de espectros IR de los sólidos sintetizados durante la exploración.....	32
Figura 10 Comparación de los perfiles de Difracción de las zeolitas durante la exploración.....	33
Figura 11 Comparación de perfiles de Zeolitas Cambiando tiempos de Envejecimiento y Maduración	34
Figura 12 Comparación de las mismas fases zeolíticas (Na-NH ₄) variando su pH de lavado final.....	35
Figura 13 Comparación de las mismas fases zeolíticas Sódicas variando su pH final de final.....	36
Figura 14 Comparación de espectros de absorbencia de los materiales zeolíticas después de los intercambios.	37
Figura 15 Grafica comparativa de intercambio iónico a pH 10.	38
Figura 16 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH ₄) intercambiadas con cobre a pH 10.	40
Figura 17 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH ₄) intercambiadas con hierro a pH 10	41
Figura 18 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH ₄) intercambiadas con Magnesio a pH 10.....	42
Figura 19 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH ₄) intercambiadas con Níquel a pH 10	43
Figura 20 Grafica comparativa de intercambio iónico a pH 9	44
Figura 21 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH ₄) intercambiadas con Cobre a pH 9	45
Figura 22 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH ₄) intercambiadas con Hierro a pH 9	46
Figura 23 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH ₄) intercambiadas con Magnesio a pH 9.....	47

Figura 24 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH ₄) intercambiadas con Níquel a pH 9	48
Figura 25 Grafica comparativa de intercambio iónico a pH 8	49
Figura 26 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH ₄) intercambiadas con Cobre a pH 8	50
Figura 27 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH ₄) intercambiadas con Hierro a pH 8	51
Figura 28 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH ₄) intercambiadas con Magnesio a pH 8.....	52
Figura 29 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH ₄) intercambiadas con Níquel a pH 8	53
Figura 30 Grafica comparativa de intercambio iónico a pH 7	54
Figura 31 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH ₄) intercambiadas con Cobre a pH 7	55
Figura 32 Comparación de zeolitas sódicas y mixtas (Na-NH ₄) intercambiadas con Hierro a pH 7.....	56
Figura 33 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH ₄) intercambiadas con Magnesio a pH 7.....	57
Figura 34 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH ₄) intercambiadas con Níquel a pH 7	58
Figura 35 Enlace electrostático.....	59
Figura 36 Enlace Silanolico con Hidroxilos	59
Figura 37 Comparación de zeolitas Sódica y (Na-NH ₄) con intercambios de cobre a pH 10	61
Figura 38 Comparación de zeolitas Sódica y Mixta con intercambios de cobre a pH 7.....	62

Índice de Tablas

Tabla 1 Materiales obtenidos durante la exploración.....	27
Tabla 2 Nombre código de las zeolitas después del intercambio iónico	28
Tabla 3 Concentraciones de las Extracciones de Aluminio	30
Tabla 4 Vibraciones Características de Zeolitas tipo LTA.....	32
Tabla 5 Zeolitas Sódicas y Mixtas (Na-NH ₄) con diferentes pH de Lavado	34
Tabla 6 Vibraciones correspondientes a zeolitas tipo LTA e interacciones NH ₄ -SO ₃	37

ANEXOS

Anexo A. Análisis Cualitativo de la Zeolita (Na-NH₄) tipo A intercambiada con Cobre a pH 10 71

Anexo B. Análisis Cualitativo de la Zeolita Na tipo A intercambiada con Cobre a pH 10 72

RESUMEN

TITULO: SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE BAJA RELACIÓN Si/Al DEL TIPO LTA- H_3O^+ A PARTIR DE SÍLICE Y ALUMINIO POSTCONSUMO. ESTUDIO DE LA BASICIDAD SUPERFICIAL^{*}

AUTOR: DAVID LEONARDO RUIZ RIVERA^{**}

PALABRAS CLAVES: ZEOLITAS, SINTESIS INORGANICAS, INTERCAMBIO IONICO, PRECIPITACION.

DESCRIPCIÓN

En este trabajo se sintetizaron zeolitas tipo A Na y zeolitas tipo A (Na-NH₄), usando gel de sílice de cromatografía de desecho y papel aluminio postconsumo, los materiales zeolíticos se caracterizaron por Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX) y Reflectancia Totalmente Atenuada- InfraRojo (ATR-IR), mostrando en todas las síntesis una fase LTA para ambas clases de zeolitas, y se realizaron pruebas de intercambio iónicos con sulfatos de Ni²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ y Cu²⁺ con el fin de emular su eficacia en la absorción de compuestos del tipo colorantes inorgánicos. La eficiencia de estos intercambios se determinaron por Absorción Atómica (AA), y los materiales obtenidos después del intercambio fueron caracterizados por ATR-IR, DRX y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Se encontró que las zeolitas tipo A (Na-NH₄) son más eficientes que las fases sódicas en intercambio iónico, debido que al tener amonio en la estructura son más espaciadas las cavidades donde sucede el intercambio. Los análisis ATR-IR muestran evidencia de como las fases (Na-NH₄) adsorben los sulfatos de las soluciones sintéticas formando precipitados en la superficie de las zeolitas. Se evidenció que parte de las moles retiradas por una zeolita durante los procesos de intercambio iónico, corresponden a moles precipitadas sobre la superficie de los materiales.

^{*}Trabajo de Grado

^{**}Facultad de ciencias. Escuela de Química. Grupo de investigación en química estructural (GIQUE). Director: José Antonio Henao Martínez, Químico M.Sc, Ph.d

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS OF ZEOLITES OF LOW RELATION Si/Al OF THE TYPE LTA-H₃O + FROM SILICA AND ALUMINIUM POST-CONSUME. STUDY OF THE SUPERFICIAL BASICIDAD

AUTHOR: DAVID LEONARDO RUIZ RIVERA

KEY WORDS: ZEOLITES, INORGANIC SYNTHESSES, IONIC EXCHANGE, RAINFALL. DESCRIPTION

DESCRIPTION

In this work zeolites synthesized type A Na and zeolites type A (Na-NH₄), using gel of silica of chromatography of waste and paper aluminium post-consume, the zeolite materials characterized for Fluorescence of X-rays (FRX), Diffraction of X-rays (DRX) and Totally Attenuated Reflectance - Infrared (ATR - IR), showing in all the syntheses a phase LTA for both classes of zeolites, and tests of exchange were realized ionic by sulfates of Ni²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ and Cu²⁺ in order his efficiency emulated in the absorption of compounds of the type inorganic dyes. The efficiency of these exchanges they establish for Atomic Absorption (AA), and the materials obtained after the exchange were characterized by ATR - IR, DRX and *Scanning Electron Microscope (SEM)*. One found that the zeolites type To (Na-NH₄) are more efficient than the sodium phases in ionic exchange, due that having had ammonium in the structure are more spread the cavities where the exchange happens. The analyses ATR - IR show evidence of since the phases (Na-NH₄) adsorb the sulfates of the synthetic solutions forming precipitates in the surface of the zeolites. Demonstrate that it departs from the masses withdrawn by a zeolite during the processes of ionic exchange; they correspond to masses rushed at the surface of the materials.

¹-Bachelor Thesis

²*Facultad de ciencias. Escuela de Química. Grupo de investigación en química estructural (GIQUE).

Director: José Antonio Henao Martínez, Químico M.Sc, Ph.d

INTRODUCCIÓN

A través de los años, la industria va evolucionando con el fin de mejorar cada vez más la calidad de vida de las personas ya que cada época trae nuevos desafíos industriales. Durante los años 20, en el transcurso de la segunda guerra mundial surgieron nuevas invenciones, entre ellas los colorantes, que anteriormente eran en su mayoría naturales y había muy pocos sintéticos. Los colorantes se encuentran entre los primeros productos de la industria química moderna. La química básica de dichos productos fue utilizada más tarde para iniciar nuevas industrias, incluyendo la industria de explosivos y la farmacéutica[1]. La consolidación de esta industria no es nada nuevo, empresas como BASF®, HOECHST® y BAYER® son gigantes que contribuyen con el desarrollo de esta rama de la química, pero como toda industria, tiene sus problemas y en este caso se enfocan en el área ambiental. Si bien las diferentes industrias que emplean estos compuestos realizan iniciativas para reducir su impacto medioambiental, estas se limitan al diseño de nuevos procesos más que a la sustitución de sustancias químicas tóxicas por alternativas más seguras. En Colombia existen normas como las NTC-ISO 14001 que aplican sobre el diseño y desarrollo de estos productos, exigiéndoles a las empresas ciertas pautas con el fin de proteger el medio ambiente[2].

El uso de zeolitas en los efluentes de aguas de desecho podría dar una posible solución a este problema, sin embargo, para que la remediación sea acertada, se requiere de la adecuada caracterización de las propiedades químicas (pH, fuerza iónica, potencial REDOX y concentración de sulfatos) y de la cantidad y tipo de contaminantes presentes en estas aguas.

En este trabajo se sintetizaron zeolitas Na A y zeolitas (Na-NH₄) tipo A, usando gel de sílice de cromatografía de desecho y aluminio post consumo, los materiales se caracterizaron por FRX, DRX y ATR-IR, mostrando la fase única LTA para ambas zeolitas, y se realizaron pruebas de intercambio catiónicos con sulfatos de Ni²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ y Cu²⁺ con el fin de emular su eficacia en la absorción de compuestos del tipo colorantes inorgánicos. Estos intercambios se determinaron por Absorción Atómica (AA).

1. MARCO TEÓRICO

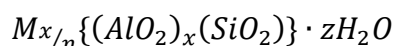
En 1756 cuando el mineralogista y químico Axel Freick Cronstedt experimentaba calentando con un soplete un tectosilicato llamado estilbita, observó la liberación de vapor de agua, por lo que llamo a este mineral Zeolita (del griego *zeo* “hervir” y *lithos* “piedra”)[3].

Las zeolitas componen a una familia de aluminosilicatos hidratados que al deshidratarse desarrollan cavidades porosas con diámetros mínimos de 3 a 10 Ångströngs. Las mencionadas cavidades son ocupadas esencialmente por iones y moléculas de agua, ambos con gran libertad de movimiento lo que le permite a estos materiales hacer intercambio iónico y deshidratación reversible, entre muchas otras aplicaciones[4]. Pronto se observó que estos minerales tenían la propiedad de adsorber selectivamente ciertos compuestos, por lo que también recibieron la denominación de tamices moleculares[5].

1.1 Estructura de las Zeolitas

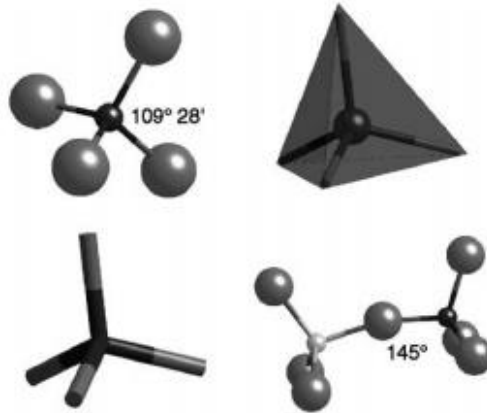
Al igual que el feldespato y los feldespatoideos, las zeolitas consisten en una red tridimensional de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 . El aluminio es un ion pequeño que ocupa el centro de los tetraedros formado por los cuatro oxígenos, esta ocupación alternadas de Si^{4+} y Al^{3+} es común en las redes de silicio, permitiendo que existan dos o más tetraedros de silicio adyacentes, pero no dos tetraedros de Aluminio seguidos, haciendo así que la mínima relación de Si/Al sea 1.[6]

Los tetraedros se hallan conectados por los oxígenos que se encuentran en sus vértices (Figura 1). Al Silicio y al Aluminio que se encuentran en los centros tetraédricos se les denomina átomos T. Debido a la conexión entre los tetraedros, cada unidad T está compuesta por TO_2 ya que en la red tridimensional, cada átomo T está compartiendo sus cuatro oxígenos. La presencia del Al^{3+} genera una carga negativa que se distribuye por toda la red[7]; esta carga es compensada por cationes que se encuentran por fuera de la red. La composición química de las zeolitas es expresada por la siguiente fórmula:



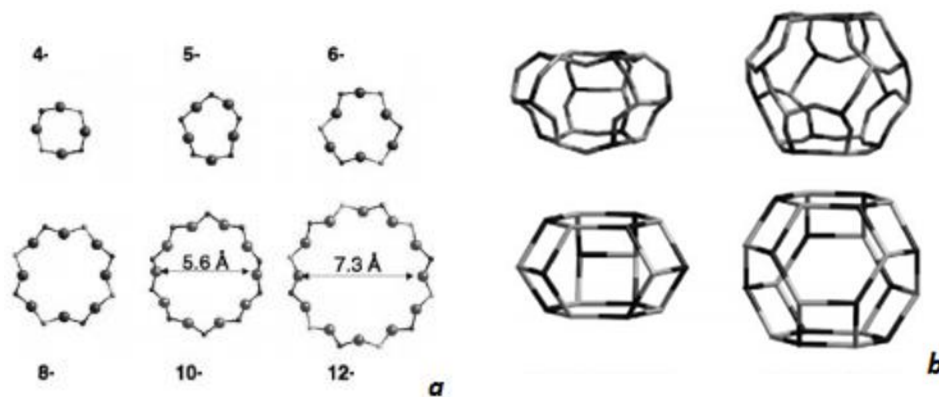
Donde M representa el catión que compensa la carga y z la cantidad de agua presente en la zeolita [8].

Figura 1 Representación de unidades básicas de construcción de las Zeolitas



Al unirse las unidades básicas de construcción forman estructuras complejas que a su vez forman anillos de tetraedros de diferentes tamaños, los anillos más comunes que se forman son de 4, 5, 6, 8, 10 y 12 tetraedros, pero en algunas zeolitas hay casos de anillos de hasta 20 unidades T (Figura 2a). Los anillos que se encuentran en el exterior de la red son los que indican el tamaño del poro en la zeolita que forman. El siguiente nivel de complejidad en la estructura se da cuando al unirse anillos de diferentes tamaños forman las llamadas “cajas o jaulas”, estas se forman cuando de cuatro a seis anillos se unen en diferentes arreglos (Figura 2b). En estas jaulas se encuentran las cavidades donde se posan el agua y los cationes que conforman el material [9].

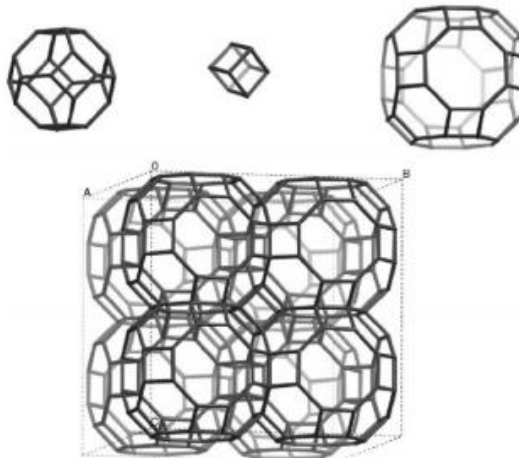
Figura 2 a) Diferentes conformaciones de anillos en las estructuras zeolíticas mostrando la relativa apertura de poro. b) Ejemplos de jaulas que se pueden generar según la forma y cantidad de anillos que unen.



Las cavidades son unidades diferentes a las jaulas o cajas por el hecho de tener una “ventana” que permite el paso de moléculas hacia dentro y hacia fuera de ella, estas cavidades no se extienden indefinidamente como lo hacen los canales, y se deben diferenciar los poros y canales que la zeolita posea. Los canales contribuyen a la formación de los poros los cuales se extienden indefinidamente en al menos una orientación. En algunas zeolitas, los canales se interceptan entre sí formando un sistema de difusión tridimensional. El tamaño de las moléculas que pueden ingresar en las zeolitas de este tipo está determinado por el tamaño del poro [10].

Finalmente estas cajas, canales y cavidades se acoplan formando estructuras zeolíticas características. (Figura 3)

Figura 3 Estructura de la Zeolita (sodalita), conformada por cajas β y α y anillos de 4 unidades



Debido a que cada átomo de aluminio que sustituye un átomo de silicio, proporciona una carga negativa, la cual se neutraliza con las cargas positivas que aportan los iones intercambiables, los cuales se unen a la estructura de la red mediante un enlace iónico que permite su intercambio por otro catión orgánico o inorgánico sin que la estructura cristalina de la zeolita sea alterada. La relación Si/Al nos da la concentración de sitios ácidos de la red, que aumenta si se aumenta esta relación [11].

1.2 Propiedades de las Zeolitas

- Intercambio Iónico: la variación entre los tamaños de los poros, cavidades y canales de la zeolita, es fácilmente modificable gracias a la facilidad que tienen estos materiales para efectuar intercambio con los iones que poseen en “solución”, esta propiedad nos permite modificar el campo eléctrico en el

interior de la zeolita, modificando su nivel de absorción y sus facultades catalíticas[12].

- Adsorción: al igual que con el intercambio iónico, esta propiedad se debe a la sustitución isomórfica de Si^{4+} por el Al^{3+} , haciendo que algunos componentes de mezclas gaseosas o líquidas sean selectivamente retenidos en la superficie de la zeolita, ya sea de forma reversible o irreversible, según como sea recuperable la zeolita en el proceso. Esta es la propiedad que les da a las zeolitas su uso como tamices moleculares[13].
- Actividad Catalítica: Esta propiedad está ligada más a la forma estructural de la zeolita, ya que combina dos tipos de efectos, a) las restricciones estéricas de los sitios activos y b) la conformación de los canales que componen la estructura del material. Usando estos dos efectos se sintetizan zeolitas específicas para aplicaciones concretas, separación de moléculas, polimerización de compuestos, fragmentación de moléculas, entre otras[5].

1.3 Aplicaciones de las Zeolitas.

Las aplicaciones más notables de las zeolitas se describen en el siguiente listado[14]:

- Intercambiador Catiónico: Diversas zeolitas son utilizadas como “ablandadoras de aguas” o removedores de metales pesados de diversas aguas de desecho industrial[15]. Como material de fabricación de detergentes para encapsular cationes duros (Ca^{2+} y Mg^{2+}), sustituyendo el uso de fosfatos en los detergentes, evitando la contaminación con fosfatos en los afluentes de agua, impidiendo el florecimiento desmedido de algas.
- Absorción de Aniones: usando zeolitas intercambiadas con plata para la remoción de yodo radioactivo en forma de yoduro de plata, esta aplicación se puede usar también para remover otros aniones dañinos como el cianuro o el arsénico, usando metales similares a la plata[5].
- Tamices Moleculares: usando zeolitas de bajo tamaño de poro para la separación de sustancias, así como el secado eficiente de trazas de agua en solventes.
- Tamices de hidrocarburos: usando zeolitas específicas con canales de un tamaño determinado, se pueden separar hidrocarburos lineales de sus isómeros ramificados[16].
- Zeolitas intercambiadoras de H^+ , usadas en catálisis heterogénea, para hacer cracking catalítico en petroquímica.
- Aplicaciones medicinales: existen medicamentos comerciales basados en zeolitas que se usan en cirugías y para detener el sangrado de forma inmediata. También son utilizadas en las máquinas de diálisis para la absorción de amoníaco en la sangre[17].

- Agricultura: se utilizan zeolitas enriquecidas con K^+ y NH_4^+ , para el uso de cultivos zeopónicos, técnica de agricultura utilizada en misiones espaciales.
- Separación de Gases: su aplicación comercial se ve principalmente en la obtención de oxígeno clínico para hospitales.
- En construcción de sistemas de calentamiento más eficientes: utiliza la energía del sistema de calentamiento para hacer un proceso de bomba de calor, usando su propiedad para reabsorber agua y ahorrando energía en el mecanismo de calefacción.
- Desulfuración de diésel: las zeolitas intercambiadas con Ni^{2+} , han demostrado absorber compuestos azufrados reduciendo el impacto del diésel en el ambiente, previniendo la lluvia ácida.
- Reducción de NO_x en las emisiones de vehículos: usando filtros zeolíticos como convertidor catalíticos.

1.4 Caracterización de las Zeolitas

En la actualidad, la difracción de Rayos-X de muestras policristalinas (DRX) es la principal herramienta para la identificación de la estructura de las zeolitas, así como para determinar su grado de pureza[18]. Por otro lado, la microscopía electrónica de barrido (MEB) es el método de elección para la determinación del tamaño y morfología de los cristales de las zeolitas, junto con la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (MET-AR) se ha utilizado para estudiar los planos de intercrecimiento, y para el análisis estructural[19].

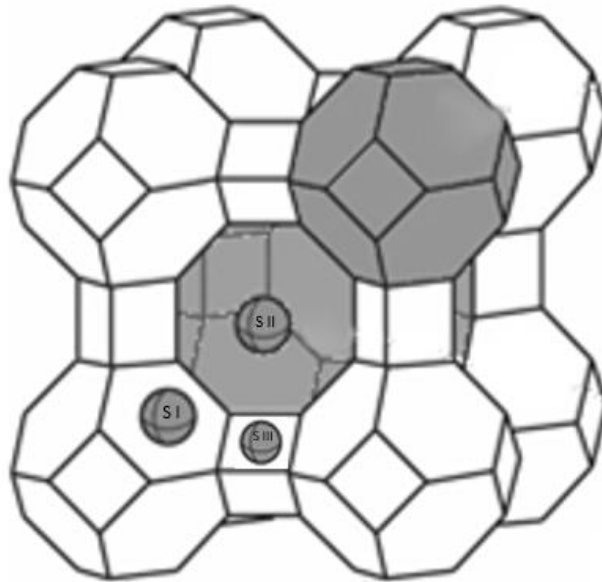
Otra forma de caracterizar este tipo de materiales es usando la relación que existe entre las estructuras SBU y el espectro vibracional de absorbancia de infrarrojo (ATR-IR). La visualización de las vibraciones puede dar indicios de las unidades estructurales compuestas por anillos simples o dobles de 4 y 6 miembros, dando información relacionada con la construcción de aluminosilicatos de la red de la zeolita[20].

1.5 Zeolita LTA

La red estructural de la zeolita LTA (o zeolita A) se puede detallar como dos poliedros; uno conformado por un arreglo cúbico simple de ocho tetraedros y otro por un octaedro seccionado, compuesto de 24 tetraedros. La celda unitaria de la zeolita LTA contiene alrededor de 96 unidades T de Si y 96 de Al, y su capacidad total de hidratación es de 88 moléculas de agua por celda unidad. La zeolita A posee una estructura porosa con poros formados perpendicularmente a cada uno de los ejes *a*, *b* y *c* (Figura 4)[13].

En las zeolitas LTA se reconocen tres sitios para el intercambio de cationes: i) los sitios SI, ubicados en el centro de los anillos de 6 miembros en las ocho esquinas de la cavidad central, ii) los sitios SII se encuentran ubicados en los anillos de ocho miembros y iii) los sitios SIII, encontrados en las paredes de las cajas adyacentes a los anillos de cuatro miembros. Los sitios SI son los primeros en ocuparse, teniendo preferencia sobre los sitios SII; los sitios SIII son llenados después de que todos los sitios SI y SII estén totalmente ocupados (Figura 4)[13].

Figura 4 Estructura de la zeolita Na A y la ubicación de sus sitios intercambiables.



2. MARCO DE ANTECEDENTES

La primera zeolita fue descubierta en 1756 por el Barón Cronstedt, en estos más de 260 años, se han descubierto 109 especies distintas de zeolitas, que varían tanto en su relación Si/Al como en su estructura. Hacia 1920 ya eran conocidas las propiedades de absorción selectiva de estos materiales por lo que se usaron como “tamices moleculares”. Debido a esto último, en la década de los 40 la demanda comercial aumentó conduciendo a la necesidad de su desarrollo sintético, un ejemplo de esto son los desarrollos realizados por el profesor Breck quien estableció principios para la obtención de zeolitas sintéticas, reglas que aún se siguen utilizando[10].

En 1978 el profesor Barrer del *Imperial College* en Londres, describió desde un punto de vista químico y termodinámico los procesos de absorción y mecanismos de deposición que presentan las Zeolitas, este es uno de los primeros estudios de

intercambio iónico en zeolitas fundamentando conceptos que se siguen usando al día de hoy[21].

Gracias a los diferentes estudios de intercambio iónico realizados con diversas zeolitas tanto naturales como sintéticas, se logró establecer su capacidad de capturar metales pesados. Entrados los años 2000, la preocupación por la contaminación ambiental tomo popularidad, por lo que los estudios realizados en estos años, buscaban soluciones prácticas y económicas para remediar la contaminación con metales tóxicos; fue entonces cuando en la 5ª conferencia internacional sobre Zeolitas, estos materiales mostraron los resultados más prometedores para la eliminación de contaminantes que se generan por los procesos tecnológicos[22].

Como “La roca mágica”, se describió en un periódico cubano a las zeolitas, apodo que obtuvieron debido a las numerosas cualidades y aplicaciones que se le atribuían. La incursión de las zeolitas en aplicaciones como intercambiador iónico, aditivo de detergentes, retenedor de aniones, tamices moleculares, separador de hidrocarburos, aplicaciones médicas, aplicaciones en agricultura; como abonos, cultivos zeoponicos y separación de gases, proyecta su desarrollo y estudio como uno de los más fundamentales para diversas industrias[14].

En el 2007 Kosobucki uso Clinoptilolita natural como posible sorbente de metales pesados en lodos de desecho de plantas de tratamiento de aguas. Encontrando las relaciones de flujo del lodo y la cantidad de zeolita por cantidad de lodo, las condiciones de temperatura y pH óptimos para la sorbición de estos metales con el fin de recuperar estos lodos para ser usado como fertilizantes[23].

El uso de las zeolitas como adsorbentes de colorantes industriales, ha mostrado ser una solución viable para este problema ambiental que enfrenta esta industria. Usando Clinoptilolita natural se evaluaron los efectos de las aguas de desecho, temperatura y tiempo de contacto, con el fin de encontrar las mejores condiciones de adsorción de este tipo de compuestos, encontrando que a pH más altos se absorben colorantes básicos y a pH neutro se favorece la adsorción de colorantes reactivos, como por ejemplo, sulfato de metales de transición. Esta adsorción también se ve favorecida con el aumento de temperatura y el tiempo de contacto[24].

Los sulfatos que se adicionan a los cultivos como abonos, no terminan siendo absorbidos en su totalidad por las plantas, estos compuestos durante el riego de las plantaciones son lavados y terminan en los afluentes de agua potable. En el año 2010 Zhaohui Li y Yingpeng Zhang estudiaron la retención de sulfatos utilizando zeolita ZMS, encontrando que esta zeolita es buen retenedor de estos compuestos, induciendo posteriormente una liberación superficial favoreciendo la absorción por parte de las plantas, concluyeron que una alta fuerza iónica y un pH

básico, mejoran la liberación superficial de los sulfatos y que adicionalmente, estos principios pueden ser usados para el control de liberación de nitratos, fosfatos y sulfatos[25].

Recientemente Zhaoteng Xue usando zeolitas LTA mesoporosas como un removedor efectivo de Ca y Mg en agua, comparó los rendimientos de los intercambios con zeolita LTA convencional, encontrando que la zeolita meso porosa tenía un efecto de 17 veces mayor que el que ofrecía la zeolita LTA convencional; este estudio permitió concluir que la zeolita LTA meso porosa es un buen ablandador de agua[26].

En los últimos años, el grupo de investigación GIQUE de la universidad industrial de Santander (UIS) ha investigado parámetros de síntesis de zeolitas de baja relación Si/Al usando como precursores materiales de desecho y adicionalmente ha estudiado su influencia en la remoción de metales pesados[27]. De igual manera, el Grupo GIQUE ha estudiado la síntesis de zeolitas de relación Si/Al más altas usándolas como intercambiador iónico y fijador de amonio, concluyendo que son materiales prometedores para su uso en agricultura inteligente[28].

3. HIPÓTESIS

La síntesis de zeolitas tipo A a partir de aluminio post consumo y gel de sílice de desecho, incluyendo NH_4^+ en su estructura, mejorará su eficacia como intercambiador iónico de compuestos sulfatados, al igual que permitirá establecer la influencia del pH final del lavado al estudiar su capacidad de deposición e intercambio a diferentes pHs.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo General.

Sintetizar zeolitas tipo Na A y mixtas (Na- NH_4) tipo A, usando como precursores gel de silicio de desecho y aluminio post-consumo, evaluando su capacidad de intercambio iónico y de deposición.

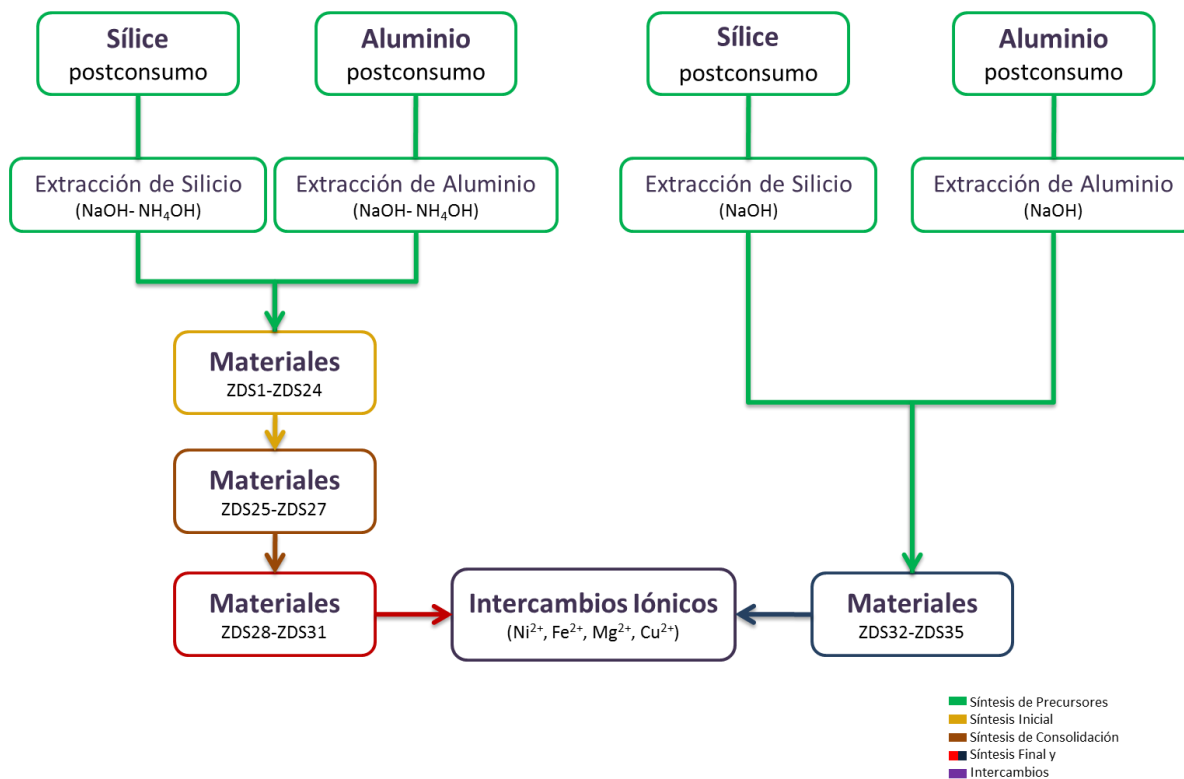
4.2 Objetivos Específicos.

- Sintetizar zeolitas NaA a partir de silicio y de aluminio solubilizados en hidróxido de sodio.
- Sintetizar zeolitas (Na- NH_4) tipo A partiendo de soluciones de silicio y aluminio en hidróxidos de sodio y amonio.
- Evaluar y comparar la capacidad de intercambio de las zeolitas Na A contra las zeolitas (Na- NH_4).
- Determinar la cantidad de iones intercambiados y la cantidad de iones depositados, durante los intercambios iónicos.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se presenta el esquema de la metodología de trabajo desarrollada en el presente trabajo (Figura 5).

Figura 5 Representación general de la metodología experimental.



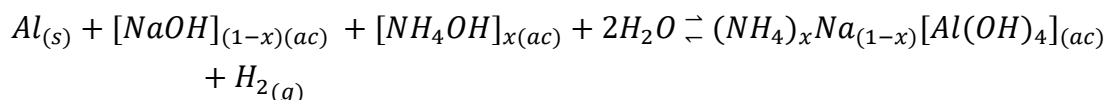
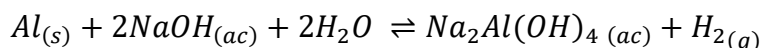
La metodología fue desarrollada cubriendo las siguientes etapas:

5.1 Etapa 1. Precursores

La sílice utilizada para la síntesis de la solución precursora de sílice, fue recuperada de gel de sílice usado en cromatografía de columna, a la cual se le hizo una remoción de las impurezas de gran tamaño, posteriormente se procedió a lavados con etanol para extraer los compuestos polares, para los compuestos apolares se les indujo una foto oxidación promovida con peróxido, lavados con agua tipo 1 y finalmente una calcinación a 600°C. La sílice recuperada fue caracterizada cualitativamente por DRX.[29]

5.1.1 Aluminio (Aluminio en solución)

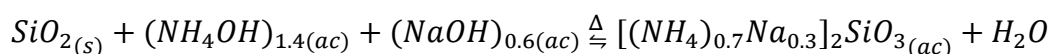
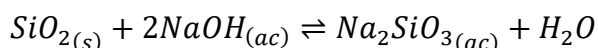
Siguiendo las reacciones de formación de las especies de hidroxialuminio, que se muestran a continuación, se logró solubilizar el aluminio en solución sódica y en solución de sodio y amonio.



Se tomaron 6,08g papel aluminio picado ($\geq 1\text{cm}^2$), se hizo reaccionar con una solución de 3M de NaOH para obtener la solución de aluminio sódico. Para el caso de la solución mixta de amonio y sodio, se hizo reaccionar los 6,08g de aluminio picado con soluciones de hidróxido de sodio y amonio a 3M, una compuesta por él 30% de amonio, 70% sodio, la otra 40% amonio y 60% de sodio, y la última de 60% amonio y 40% de sodio. Las cuatro soluciones fueron filtradas, caracterizando los filtrados por Absorción Atómica y los precipitados por DRX y FRX.

5.1.2 Silicio (Silicio en solución)

La disolución de silicio para la síntesis de las zeolíticas se realizó a partir de sílice gel previamente recuperado (Sílice en polvo), para la extracción se utilizaron las siguientes reacciones modelo:



Partiendo de 6g de sílice se hizo reaccionar con una solución de $Na_{0.3}(NH_4)_{0.7}OH$ de concentración 3M. Para el caso de la solución de sodio, se hizo reaccionar los 6g de sílice con solución de hidróxido de sodio 3M, las mezclas se sometió a reacción a 90°C en un autoclave de teflón por 6h, al término del tiempo de reacción, se filtraron las mezclas, caracterizando los filtrados por Absorción Atómica y los precipitados por DRX y FRX.

5.2 Etapa 2. Síntesis de zeolitas sódicas y mixtas (sodio/amonio)

La síntesis de las zeolitas se realizó en un autoclave de teflón de 65mL mezclando las soluciones de aluminio y silicio, sódicas y sódicas con amonio, variando la relación molar de Si/Al en la mezcla, en los valores 0,5-1,0-1,5 y 2,4. Al término de la adición de los precursores, las mezclas se sometieron a un estudio del efecto

del tiempo de maduración a 25°C, en tiempos de 0 y 24h, después del cual se aplicó un envejecimiento a 90°C por 6h. Aplicando el anterior procedimiento se obtuvieron 24 sólidos, los cuales fueron caracterizados por DRX y ATR-IR, mientras que los filtrados recibieron el código AZDS1-AZDS24 y se caracterizaron por AA para aluminio. (Ver Tabla 1.)

Tabla 1 Materiales obtenidos durante la exploración

	$(\text{NaOH})_{0.7}(\text{NH}_4\text{OH})_{0.3}$		$(\text{NaOH})_{0.4}(\text{NH}_4\text{OH})_{0.6}$		$(\text{NaOH})_{0.6}(\text{NH}_4\text{OH})_{0.4}$	
Si/Al	<u>0 H</u>	<u>24 H</u>	<u>0 H</u>	<u>24 H</u>	<u>0 H</u>	<u>24 H</u>
0,5	ZDS1	ZDS3	ZDS9	ZDS13	ZDS17	ZDS21
1,0	ZDS2	ZDS4	ZDS10	ZDS14	ZDS18	ZDS22
1,5	ZDS5	ZDS7	ZSD11	ZDS15	ZDS19	ZDS23
2,4	ZDS6	ZDS8	ZDS12	ZDS16	ZDS20	ZDS24

La anterior metodología permitió establecer la influencia del porcentaje de amonio en la síntesis adecuada para obtener la zeolita tipo A mixta de sodio y amonio. Por lo que, se sintetizaron seis materiales, variando la relación molar de Si/Al en 0,6-1,0 y 1,5, y sometiendo cada una de las mezclas de solución de aluminio preparada con $(\text{NaOH})_{0.6}(\text{NH}_4\text{OH})_{0.4}$ y silicio solubilizado con $(\text{NaOH})_{0.3}(\text{NH}_4\text{OH})_{0.7}$, a una maduración de 24h a temperatura ambiente y un estudio del tiempo de envejecimiento de 48h. Los tres materiales obtenidos fueron filtrados al término del tiempo de envejecimiento y se caracterizaron por DRX y ATR-IR.

Del experimento mencionado en el anterior párrafo, permitió establecer que la mejor relación Si/Al para sintetizar la zeolita tipo A de sodio y amonio es de 1, por lo que se sintetizaron cuatro materiales variando el pH de lavado en 10, 9, 8 y 7, los cuatro materiales se sintetizaron con solución de aluminio preparada con $(\text{NaOH})_{0.6}(\text{NH}_4\text{OH})_{0.4}$ y silicio solubilizado con $(\text{NaOH})_{0.3}(\text{NH}_4\text{OH})_{0.7}$ a 24h de maduración y 48h de envejecimiento a 90°C.

Posteriormente se sintetizaron cuatro materiales LTA sódica variando el pH de lavado en 10, 9, 8 y 7 de relación molar Si/Al de 1, mezclando el aluminio solubilizado con sodio y el silicio solubilizado con sodio conservando la relación molar de Si/Al de 1, al término de la mezcla, los crudos de reacción se sometieron a 9h de envejecimiento a 90°C. Los materiales se filtraron y los precipitados fueron caracterizados por DRX y ATR-IR.

5.3 Etapa 3. Intercambios Iónicos

Para la parte final del estudio se realizaron intercambios iónicos con diferentes soluciones de sulfatos de cobre, magnesio, níquel y hierro. Partiendo de 0,13g de las zeolitas sintetizadas (a los pH de 10, 9, 8 y 7, para las zeolitas sódicas y sodio-

amonio), se realizó una activación a 300°C al vacío por 30min, posteriormente, el sistema es enfriado en atmosfera de argón, al finalizar el enfriamiento, se agregó 20mL de la solución de sulfato a 0,02M, y se sometió la mezcla a agitación a 750rpm por 2h. Al finalizar las dos horas, las mezclas fueron filtradas, caracterizando los precipitados por DRX y ATR-IR, y los filtrados por AA, además, se determinó el pH y la densidad de los filtrados. Al aplicar el anterior procedimiento se obtienen los materiales descritos en la Tabla 2.[30]

Tabla 2 Nombre código de las zeolitas después del intercambio iónico

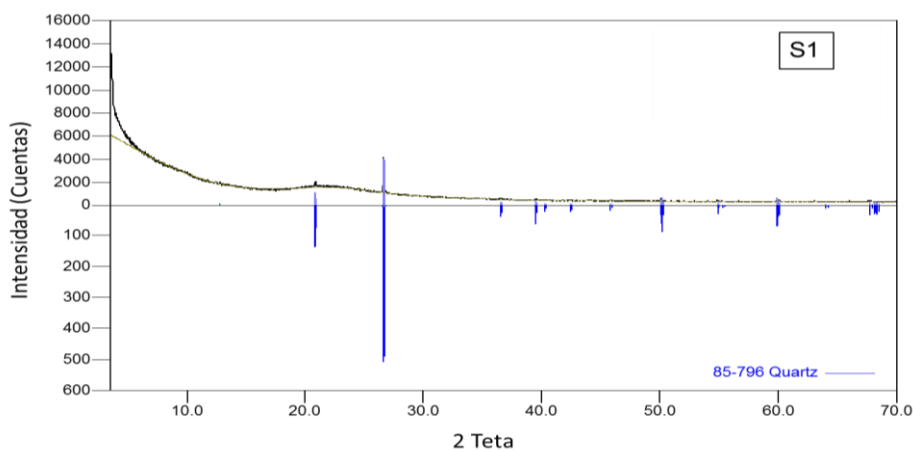
pH	Zeolita A		Intercambio Cu		Intercambio Fe		Intercambio Mg		Intercambio Ni	
	Na-NH ₄	LTA	Na-NH ₄	LTA	Na-NH ₄	LTA	Na-NH ₄	LTA	Na-NH ₄	LTA
10	ZDS28	ZDS32	ZDCu28	ZDCu32	ZDFe28	ZDFe32	ZDMg28	ZDMg32	ZDNi28	ZDNi32
9	ZDS29	ZDS33	ZDCu29	ZDCu33	ZDFe29	ZDFe33	ZDMg29	ZDMg33	ZDNi29	ZDNi33
8	ZDS30	ZDS34	ZDCu30	ZDCu34	ZDFe30	ZDFe34	ZDMg30	ZDMg34	ZDNi30	ZDNi34
7	ZDS31	ZDS35	ZDCu31	ZDCu35	ZDFe31	ZDFe35	ZDMg31	ZDMg35	ZDNi31	ZDNi35

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1 Etapa 1 Precursores Materias primas

Los materiales de partida empleados son la sílice y el aluminio postconsumo. La caracterización por DRX y FRX de la sílice permitió establecer que en su mayoría es amorfa y que presenta la una fase de cuarzo con *PDF- 85-496*. Los resultados de FRX mostraron que se compone en un 91,7% de SiO₂ (ver Figura 6).

Figura 6 Perfil de difracción de rayos X para sílice post-consumo tratada



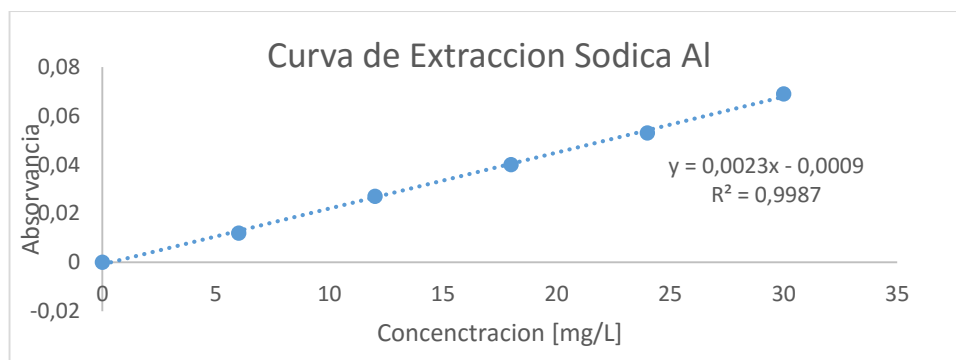
La caracterización del papel aluminio por FRX mostró que es 99,8% de Al.

6.1.1 Síntesis de Precursores para fases LTA-Na

6.1.1.1 Síntesis de Solución de Aluminio

La solución de aluminio preparada a partir de los 6,08g de papel picado y la solución de NaOH 3M, presentó una concentración de 55186 mg/L de Al, lo anterior permite establecer que el rendimiento de la reacción es del 91%. Ver Figura 7 la cual ilustra la curva de calibración de AA.

Figura 7 Cuantificación de Aluminio después de la disolución del papel aluminio en NaOH

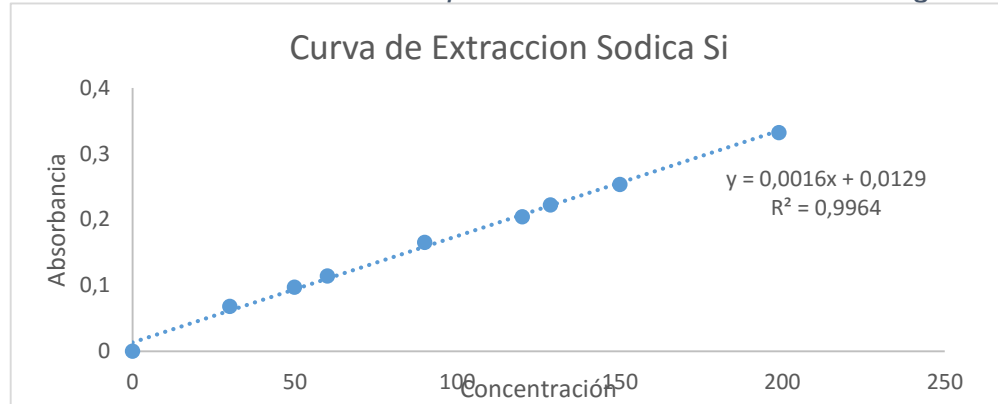


6.1.1.2 Síntesis de solución de Silicio

La solubilización de silicio a partir de 6g de sílice con la solución de NaOH 3M, permitió obtener una solución de 37500 mg/L de Si, la anterior demuestra un

rendimiento de 80% en la Solubilización del silicio presente en la sílice, la curva de calibración empleada se muestra en la Figura 8.

Figura 8 Cuantificación de Silicio después de la disolución de la sílica gel en NaOH



6.1.2 Síntesis de Precursores para Fases LTA-NH₄-Na

6.1.2.1 Soluciones de Aluminio sodio-amonio

La caracterización por absorción atómica de las soluciones de aluminio realizadas con las mezclas de hidróxido de sodio y amonio se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3 Concentraciones de las Extracciones de Aluminio

Relación molar NaOH-NH ₄ OH	Concentración [mg/L]	W _i	W _R	$\%E = \left(1 - \frac{W_R \times \%_R}{W_i \times \%_i}\right) \times 100$
70 NaOH-30NH ₄ OH	31897	6,08	9,45	60,24
60 NaOH-40 NH ₄ OH	16358	6,08	11,74	85,18
40 NaOH-60NH ₄ OH	19589	6,08	10,44	60,24

Partiendo de los resultados mencionados en la Tabla 4 se puede apreciar que la concentración de aluminio en las soluciones no tiene una tendencia fija, además, al calcular el rendimiento de la reacción teniendo en cuenta el volumen de producto obtenido, se evidenció que la extracción realizada con hidróxido al 60% de sodio y 40% de amonio presentó mayor porcentaje de extracción, pero menor concentración de aluminio, lo anterior se explica debido a que el amonio agregado en la reacción hace que sea más lenta, evitando la evaporación del agua durante la reacción, lo cual evita la sobre-concentración de especies aluminato que fácilmente precipitarían como Al₂O₃.

6.1.2.2 Solución de Silicio

La solubilización de silicio a partir de 6g de sílice con una solución de 30% NaOH-70%NH₄OH, al ser caracterizada por AA presento una concentración de 79471 mg/L, lo cual evidencia que al incluir el amonio en la extracción aumento el porcentaje de silicio solubilizado.

6.2 Etapa 2 Síntesis de Zeolitas Sódicas y Sodio/Amonio

Inicialmente se procedió a buscar fases zeolíticas (sodio-amonio) de baja relación molar Si/Al variando los tiempos de maduración y el precursor de aluminio de partida, esta fase de síntesis arrojó 24 sólidos blancos, enumerados en la Tabla 1.

Los sólidos obtenidos en esta etapa fueron en su mayoría de muy baja cristalinidad, al observar sus espectros IR se pudo corroborar la presencia de vibraciones características de zeolitas LTA (ver Figura 9 y Tabla 4). Lo anterior indica que sin el envejecimiento, los núcleos zeolíticos no aumentan el tamaño de grano a una dimensión suficiente para ser percibidos por el difractor de Rayos-X de muestras Policristalinas, esto se debe a que se requiere más energía para lograr que los cristalitas aumenten su tamaño.

Figura 9 Comparación de espectros IR de los sólidos sintetizados durante la exploración.

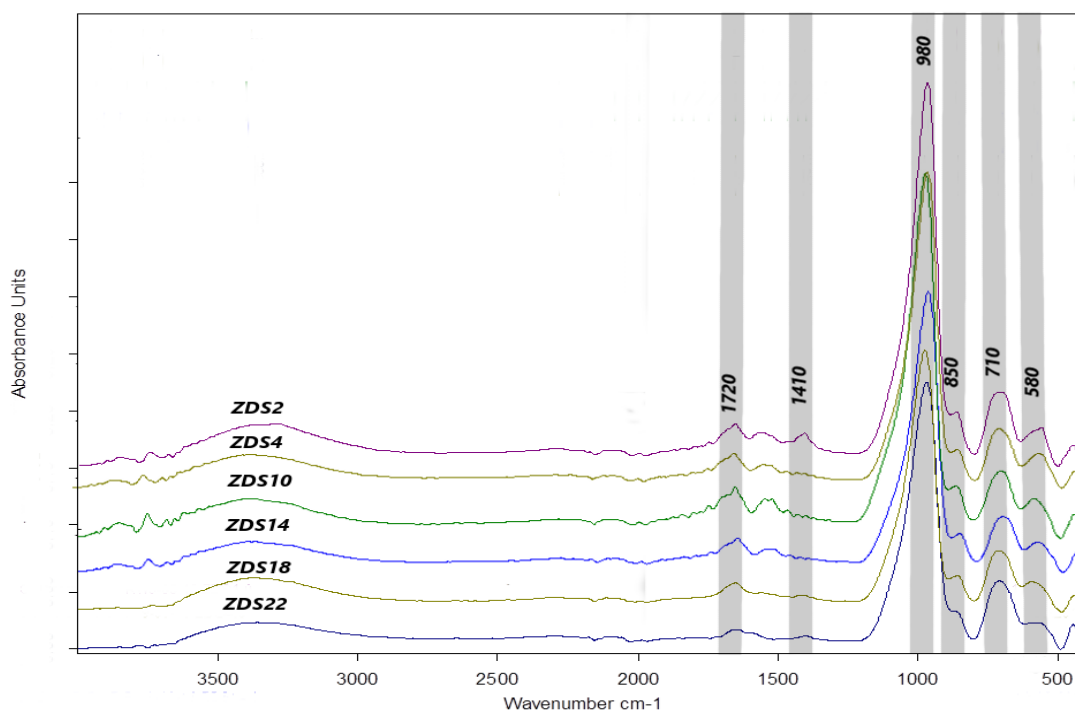
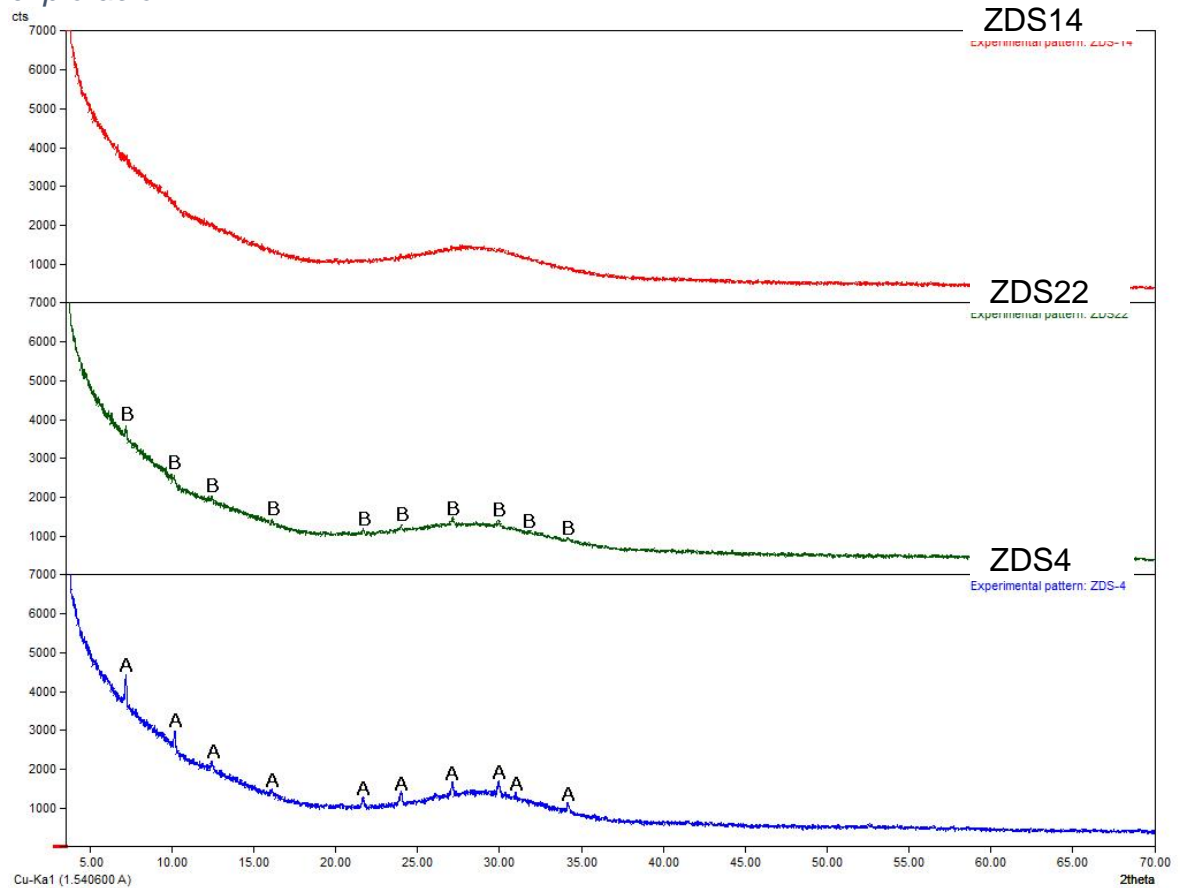


Tabla 4 Vibraciones Características de Zeolitas tipo LTA

Numero de Onda [cm ⁻¹]	Flexiones y/o Vibraciones
~1720	v _{as} -NH ₄
~1410	v _s -NH ₄
~980	v _{as} Si-O(Si) y v _{as} Si-O(Al)
~850	v _s Si-O-Si
~710	v _s Si-O-Al
~580	v _s Si-O-Si estiramientos simétricos de enlaces tipo puente, y vibraciones de flexión

En la Figura 10 se muestra la comparación de las zeolitas sintetizadas con 24h de maduración, logrando identificar empleando el software comercial Search-Match® las fases Na₉₆ Al₉₆ Si₉₆ O₃₈₄ *216 H₂O [PDF-2 39-222] (A), y Na₁₂ Al₁₂ Si₁₂ O₄₈ (H₂O)₂₇ [PDF-2 73-2340](B) donde ambas corresponden a zeolitas LTA.

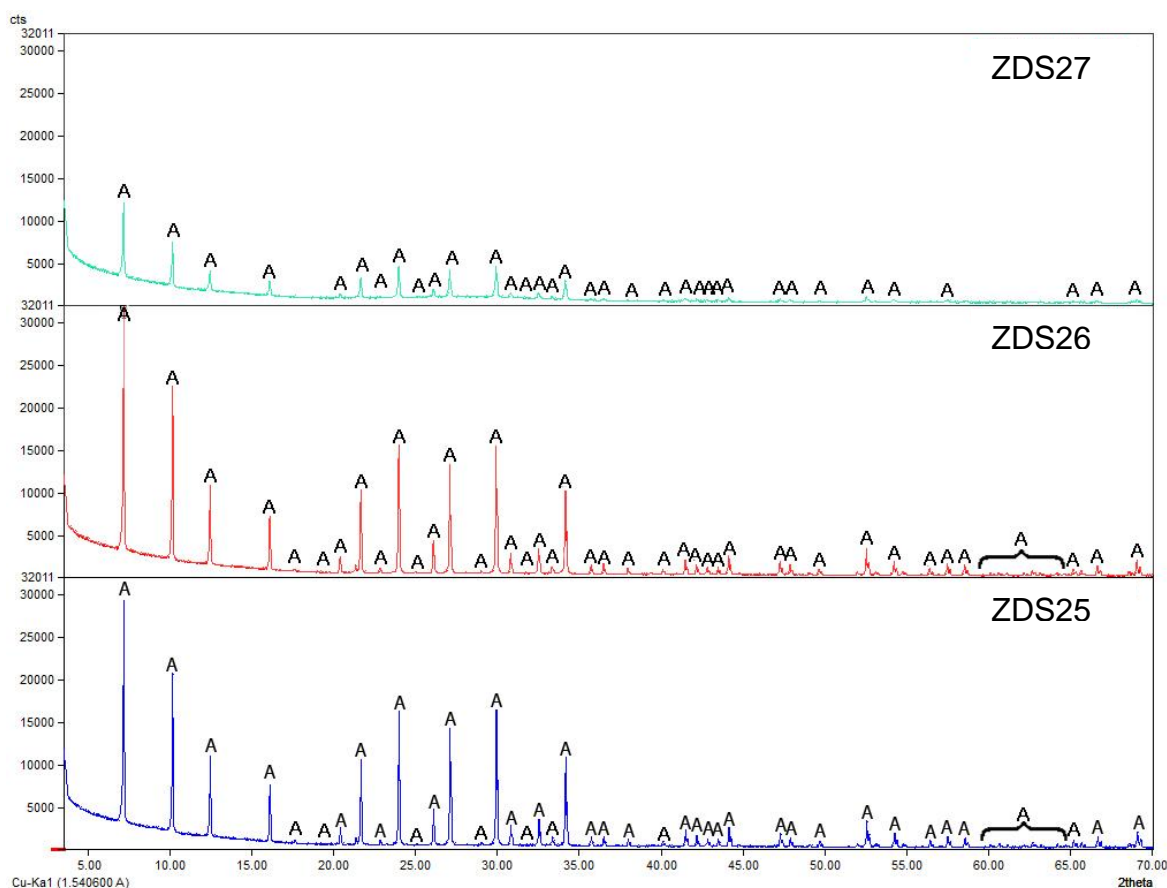
Figura 10 Comparación de los perfiles de Difracción de las zeolitas durante la exploración.



Para aumentar el tamaño de los cristalitos y el del grano se aplicó tiempos de 24 horas de maduración con envejecimiento de 48h, se varió su relación Si/Al (0,6-1-1,5), estos materiales se nombraron ZDS25 a ZDS27 empleando aluminio disuelto de relación 60% NaOH-40% NH₄OH y la solución de silicio 30%NaOH-70% NH₄OH.

Se encontró que al cambiar estas condiciones efectivamente se obtuvieron mejores resultados de cristalinidad y resolución de fase única, para los tres sólidos ZDS25, ZDS26 y ZDS27. En la Figura 11 se identifica una fase zeolita tipo A de fórmula Na₉₆ Al₉₆ Si₉₆ O₃₈₄ *216 H₂ O [pdf-39-222](A). Se tomó la fase con mejor cristalinidad (ZDS26) para continuar en la siguiente etapa del proyecto.

Figura 11 Comparación de perfiles de Zeolitas Cambiando tiempos de Envejecimiento y Maduración



Tomando en cuenta que el material que mostro mayor cristalinidad fue el de Relación molar de precursores Silicio / Aluminio =1, se tomó como base estas condiciones de síntesis para esta etapa.

Se sintetizaron cuatro materiales con las mismas condiciones de síntesis, variando únicamente el pH de lavado final al que eran llevados. Paralelamente se sintetizaron zeolitas LTA sódicas con el fin de hacer un control en la comparación con las LTA (sodio-amonio). Estos materiales se resumen en la Tabla 6

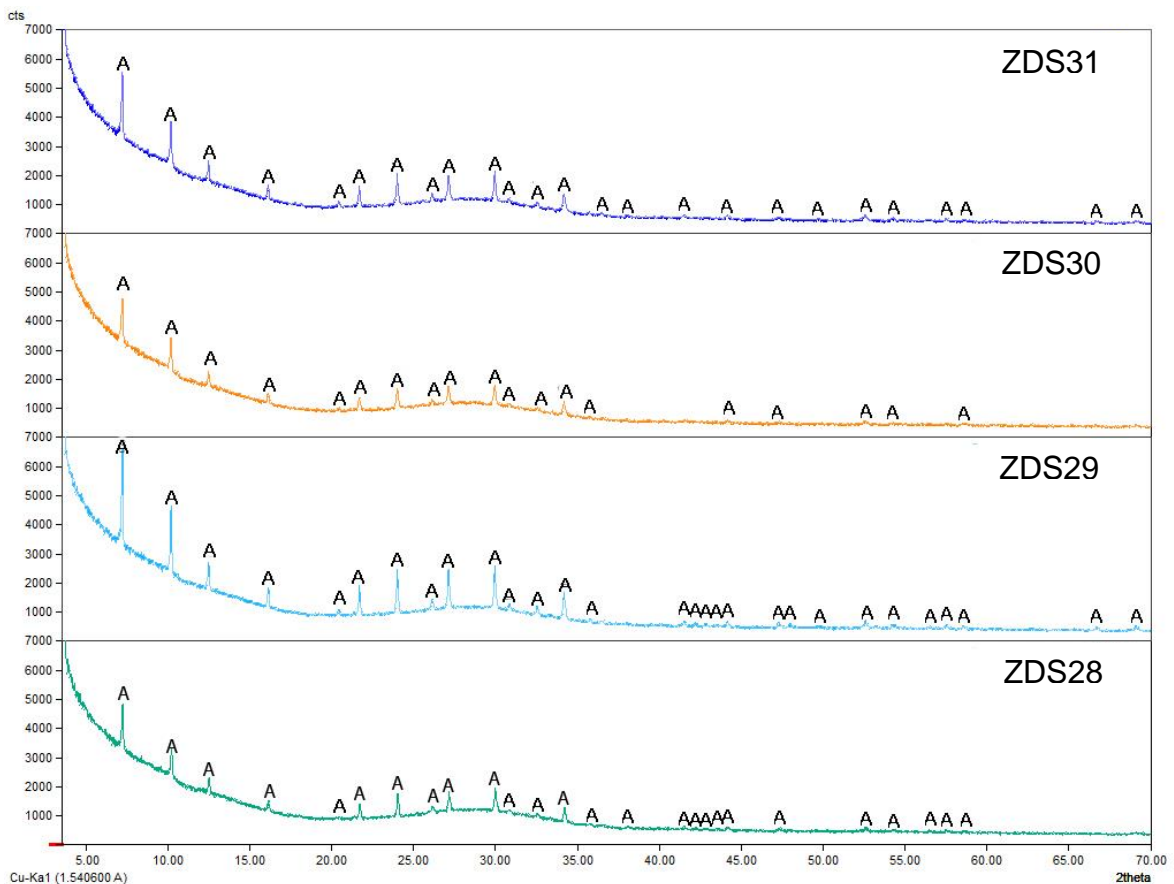
Tabla 5 Zeolitas Sódicas y (Na-NH₄) con diferentes pH de Lavado

pH	Zeolita A	
	LTA Na-NH ₄	LTA Na
10	ZDS28	ZDS32
9	ZDS29	ZDS33
8	ZDS30	ZDS34
7	ZDS31	ZDS35

Ahora se muestra la comparación de perfiles entre zeolitas sintetizadas a partir de los mismos precursores, pero modificando únicamente el pH de lavado final.

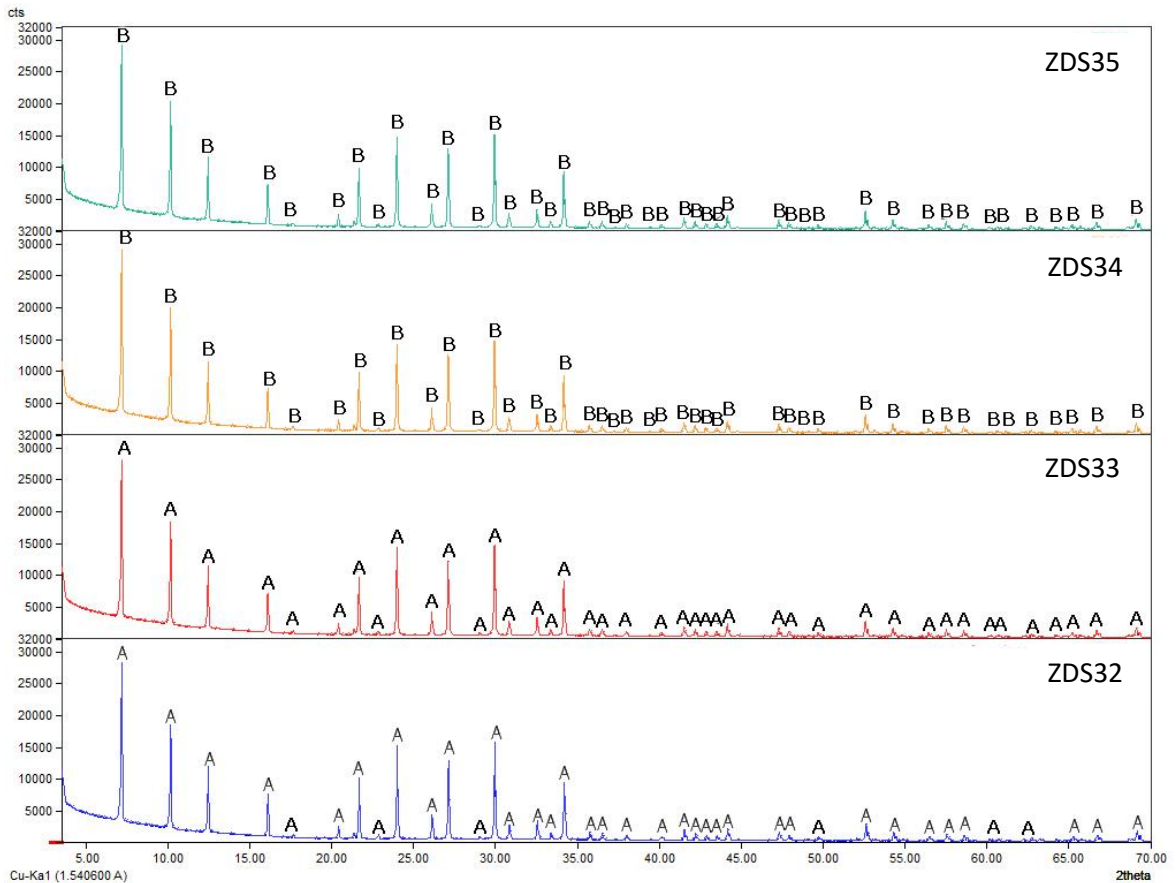
En las zeolitas (Na-NH₄) se conservan fases tipo Zeolita A, en la figura 12 se observa la predominancia de la fase Na_{92.71} (Si_{96.96} Al_{95.04} O₃₈₄) (H₂ O)_{254.64} [pdf 89-5423] (A), además de las diferencias de intensidad de un material a otro. Cabe resaltar como al realizar lavados para disminuir el pH la zeolita tiende a perder intensidad comparándola con ZDS26, ocasionando así pérdida del carácter cristalino de los materiales.

Figura 12 Comparación de las mismas fases zeolíticas (Na-NH₄) variando su pH de lavado final.



En los perfiles de las zeolitas sódicas, hay presencia de cambios de fase influenciado por el pH de lavado final, en la figura 13, para los materiales con pH de lavado más alto ZDS32 y ZDS33 se encontró una fase zeolita tipo A Na_{92.71} (Si_{96.96} Al_{95.04} O₃₈₄) (H₂ O)_{254.64} [pdf 89-5423] (A) y a pH más bajos ZDS34 y ZDS35 se identificó la fase zeolita tipo A Na₉₆ Al₉₆ Si₉₆ O₃₈₄ (H₂ O)₂₁₆ [pdf 39-222] (B) sin importar el pH final de lavado ningún perfil perdió intensidad en sus señales.

Figura 13 Comparación de las mismas fases zeolíticas Sódicas variando su pH final de final.



6.3 Etapa 3. Intercambios Iónicos

Durante la última etapa se realizaron intercambios iónicos con las zeolitas (sodio/amonio) y sódicas. Los intercambios iónicos se realizaron con las soluciones de sulfatos de Cobre, Magnesio, Níquel y Hierro. Los intercambios se expondrán por pH superficial de las zeolitas usadas durante el intercambio.

6.3.1 Análisis por ATR-IR

Una vez realizado el intercambio iónico se realizó un análisis por ATR-IR de todas las muestras (Figura 14), de este análisis se pudo observar señales de interacción NH_4 con los SO_3 , comprobando que efectivamente las zeolitas están adsorbiendo parte de los sulfatos presentes en las solución sintética. También se observan cambios en la forma e intensidad de los picos de absorbancia mostrando un claro efecto de los cationes sobre las estructuras zeolíticas. Las vibraciones

pertencientes a los anillos DR4 características de las zeolitas LTA se siguen observando. Estas vibraciones se resumen en la Tabla 6.

Figura 14 Comparación de espectros de absorbencia de los materiales zeolíticos después de los intercambios.

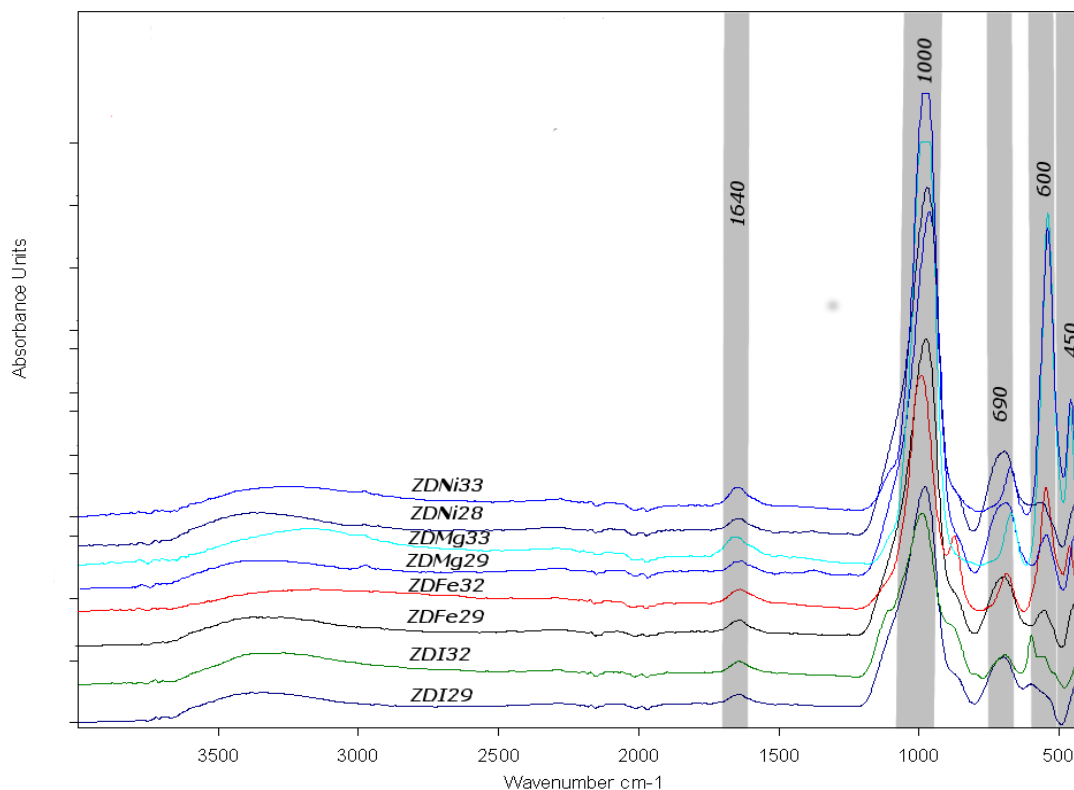


Tabla 6 Vibraciones correspondientes a zeolitas tipo LTA e interacciones NH_4^+ - SO_3^-

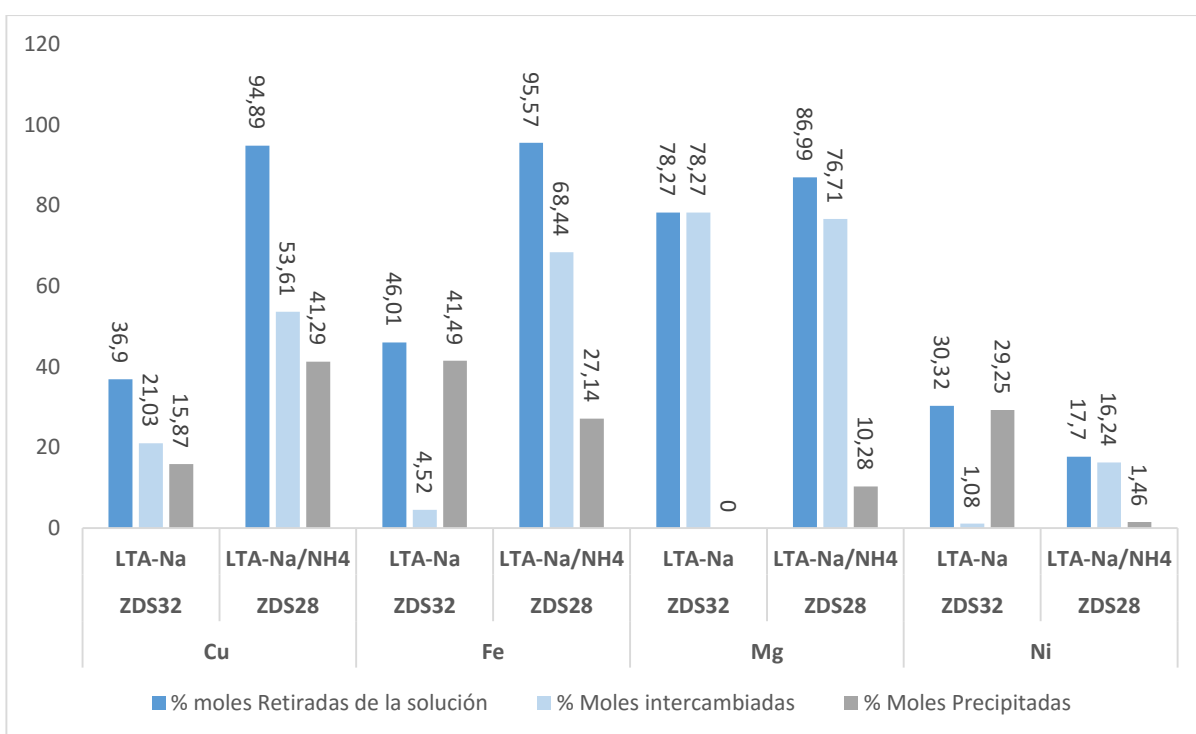
Numero de Onda [cm ⁻¹]	Flexiones y/o Vibraciones
~1640	ν_s Si-O-Si
~1000	ν_s -O-S-O
~690	ν_s Si-O-Al
~600	ν_s particular perteneciente a las interacciones moleculares de NH_4^+ con SO_3^-
~450	ν_s Si-O-Si estiramientos simétricos de enlaces tipo puente, y vibraciones de flexión

El análisis por DRX de los sólidos obtenidos después del intercambio se presentara catión por catión, mostrando los efectos a un pH determinado.

6.3.2 Intercambios iónicos a pH 10

A pH 10, se puede apreciar que los iones retirados de la solución, durante el proceso de intercambio tienen comportamientos variados, según el ion a intercambiar. Se nota una clara tendencia que en las zeolitas (Na-NH₄) se genera una mayor cantidad de moles retiradas, a excepción de los intercambios con níquel. En la Figura 15 se pueden observar los rendimientos de los intercambios catión por catión discriminando el porcentaje que intercambiado (azul claro) y el porcentaje que se encuentra depositado (gris).

Figura 15 Grafica comparativa de intercambio iónico a pH 10.



Para el cobre se puede notar como hay mayor cantidad de moles intercambiadas, que de moles precipitadas, esto se debe a que por el tamaño de su esfera de hidratación, estos iones pueden ingresar con mayor facilidad a las cavidades de la zeolita.

En los intercambios con hierro se observa que las zeolitas sódicas presentaron bajo porcentaje de intercambio, debido al tamaño de la esfera de hidratación, factor que no afectó a las zeolitas (Na-NH₄) porque al tener amonio como contra ion este tiene mayor facilidad para salir de la estructura, dándole espacio a los iones hierro.

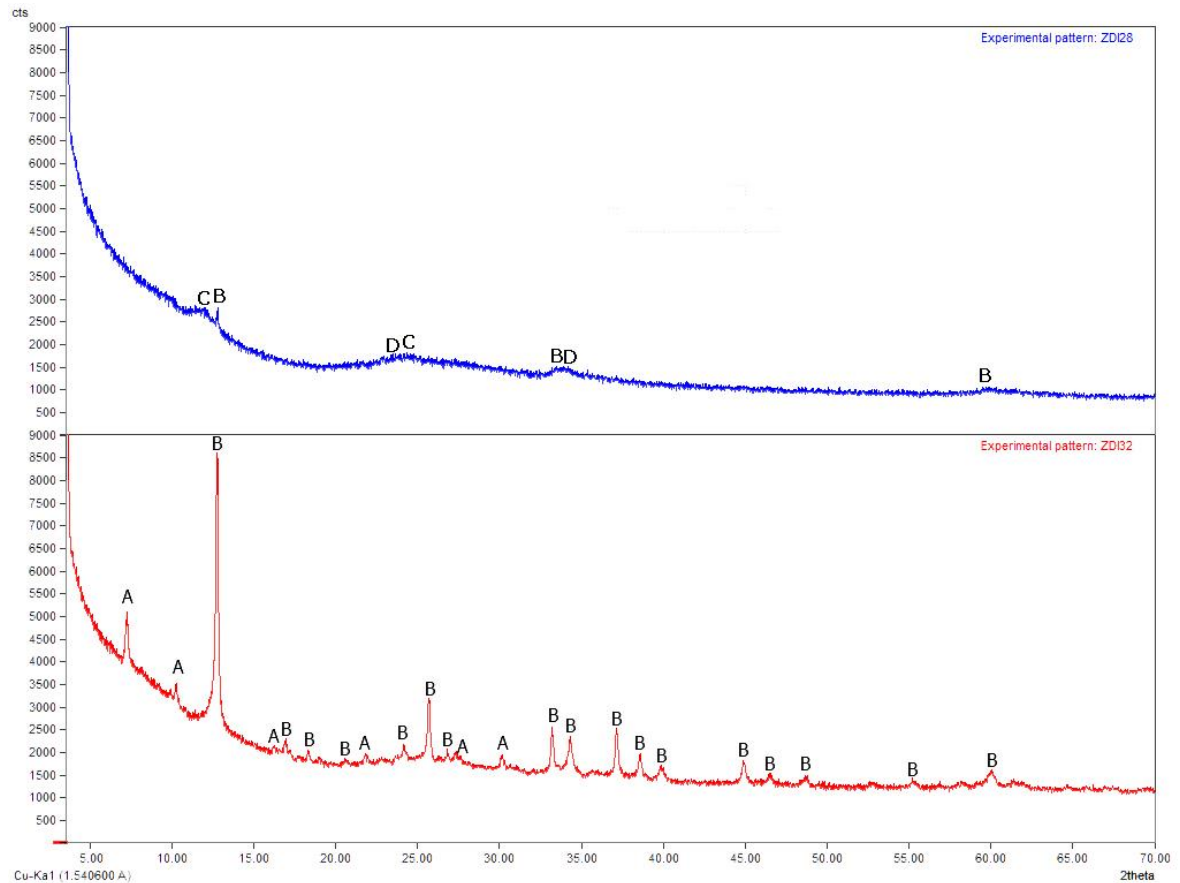
Con el magnesio se encontró que este el pH óptimo para que las zeolitas sódicas presentaran únicamente intercambio, sin observarse moles precipitadas. Característica que se acerca mucho en las zeolitas (Na-NH₄), ya que estas también presentaron bajo porcentaje de iones precipitados.

El comportamiento más particular a este pH, se mostró en los ensayos con níquel, que presento mayor remoción de iones con las zeolitas sódicas, pero esta remoción equivale casi en su totalidad a moles precipitadas, caso contrario con las zeolitas (Na-NH₄), que presentaron un porcentaje casi total de moles intercambiadas. Al igual que con los intercambios con hierro, el amonio que se encontraba en la estructura zeolíticas, permitió un mejor intercambio iónico, respecto a las zeolitas sódicas.

6.3.2.1 Intercambio con Cu (pH10)

En la figura 16 a pH 10 se encontró la presencia de dos fases en la zeolita sódica después del intercambio con CuSO₄, la fase correspondiente a estructuras zeolíticas tipo A con Cobre como catión Cu_{7.52}Al₁₂Si₁₂O₅₁H_{5.76} [pdf 84-0388] (A) y otra perteneciente a Ponsjakita Cu₄(SO₄)(OH)₆(H₂O) [pdf 83-1410] (B). El perfil de la zeolita (sodio-amonio) presento presencia de tres posibles fases correspondientes a sulfatos de cobre una Ponsjakita (B), una Wroewolfeita(C) y una Nakauriita(D). La presencia de hidroxisulfatos de cobre indica que la cantidad de material depositado sobre la superficie de la zeolita tiene un tamaño de cristal lo suficientemente alto como para indicar una fase. Estas fases se pueden encontrar mejor detalladas en el Anexo B.

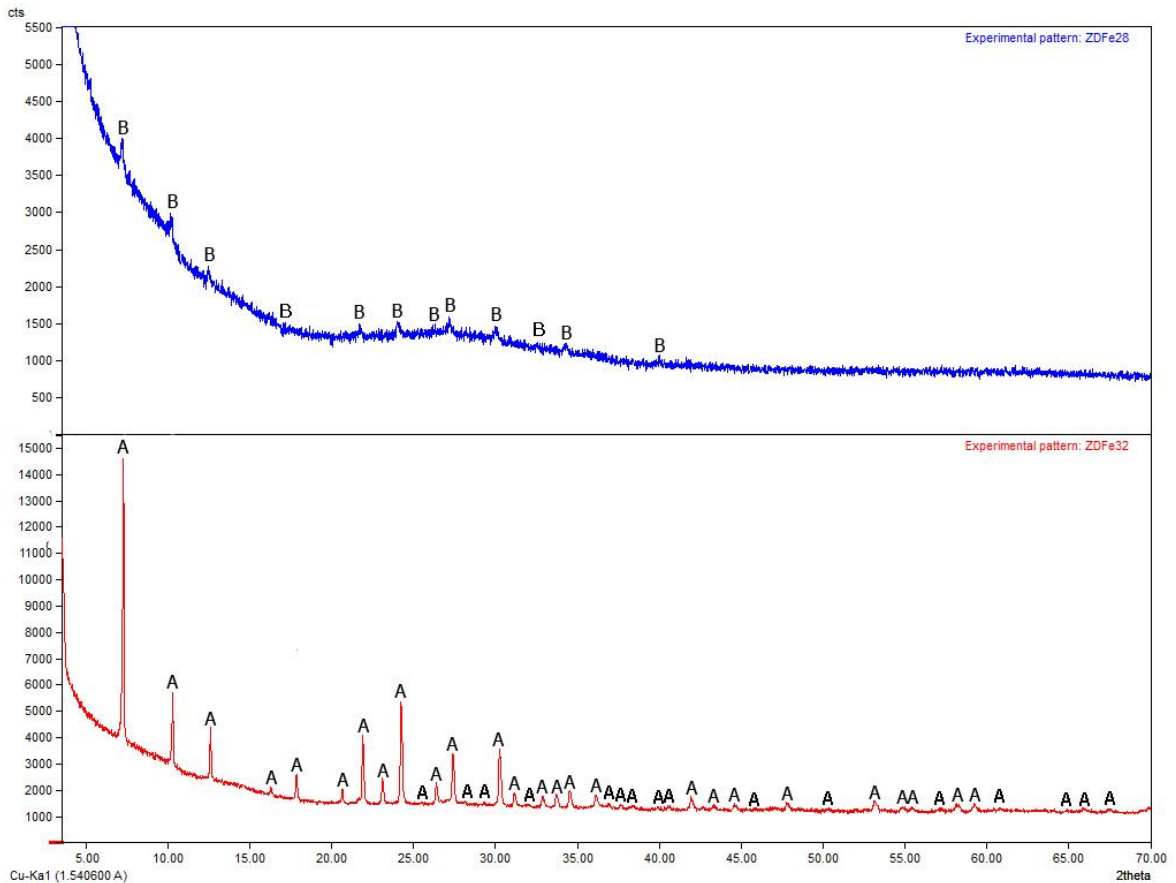
Figura 16 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH₄) intercambiadas con cobre a pH 10.



6.3.2.2 Intercambio con Hierro (pH 10)

En la figura 17 los intercambios con hierro a pH 10 la zeolita sódica muestra la fase $\text{Fe}_{2.7}\text{Na}_{2.0} (\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}) (\text{H}_2\text{O})_{14.8}$ [pdf 83-2369] (A) con buena cristalinidad correspondiente a una zeolita tipo A intercambiada con hierro. Con la zeolita (Na-NH₄) se logró identificar una fase $(\text{NH}_4)_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ [pdf 76-505] (B) perteneciente a una zeolita tipo A con Amonio como su contra ion, si bien la zeolita (Na-NH₄) mostró un alto porcentaje de hierro intercambiado, las cavidades no presentaron cambios observables por DRX durante el intercambio, por lo que siguió mostrando esta fase, solo que menos cristalina.

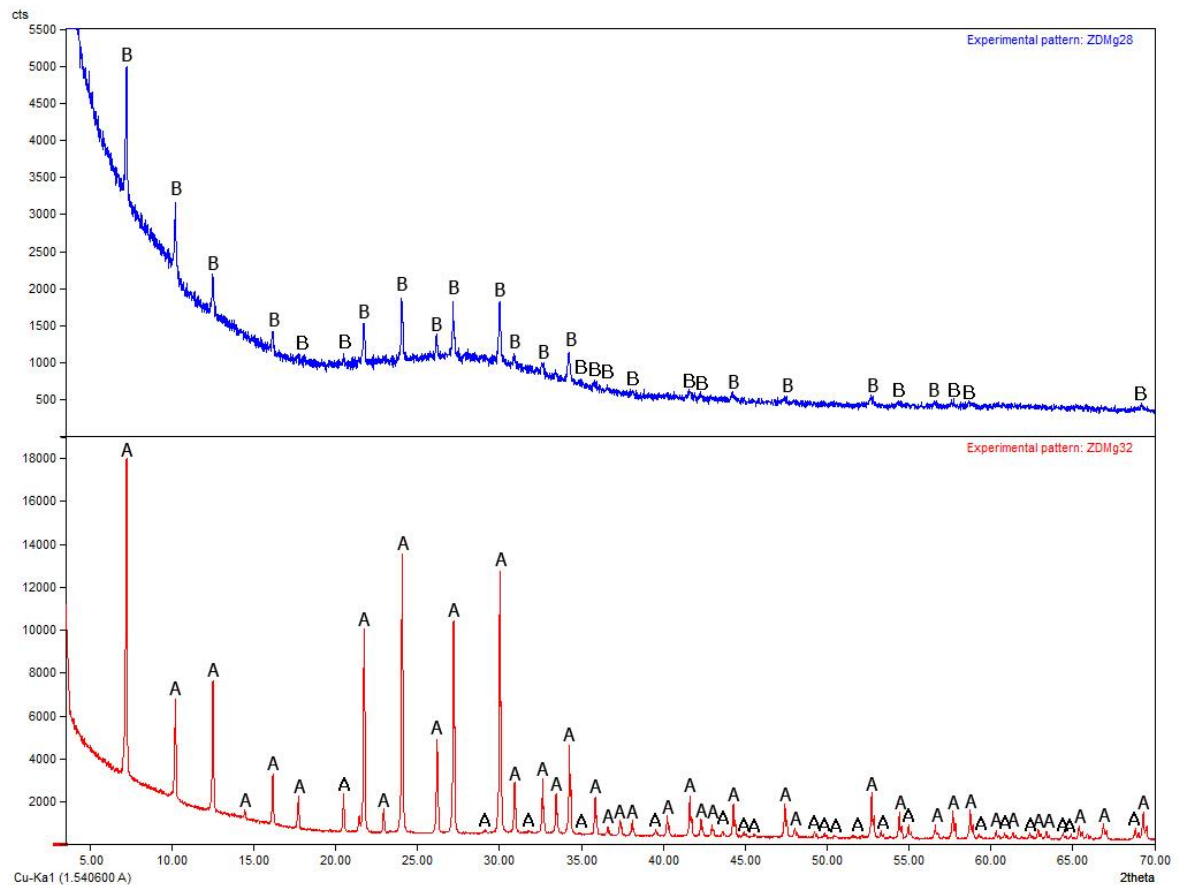
Figura 17 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH₄) intercambiadas con hierro a pH 10



6.3.2.3 Intercambio con Magnesio (pH 10)

En la figura 18 a pH 10 el intercambio con magnesio con la zeolita sódica fue total, al observar su perfil encontramos una estructura tipo $Mg_{2.5}Na_7Si_{12}Al_{12}O_{48}$ [pdf 79-1797] (A) que corresponde a una zeolita intercambiada con magnesio. En la zeolita (Na-NH₄) se pueden observar algunos picos pequeños pertenecientes a la zeolita intercambiada con amonio $(NH_4)_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}$ [pdf 76-505] (B).

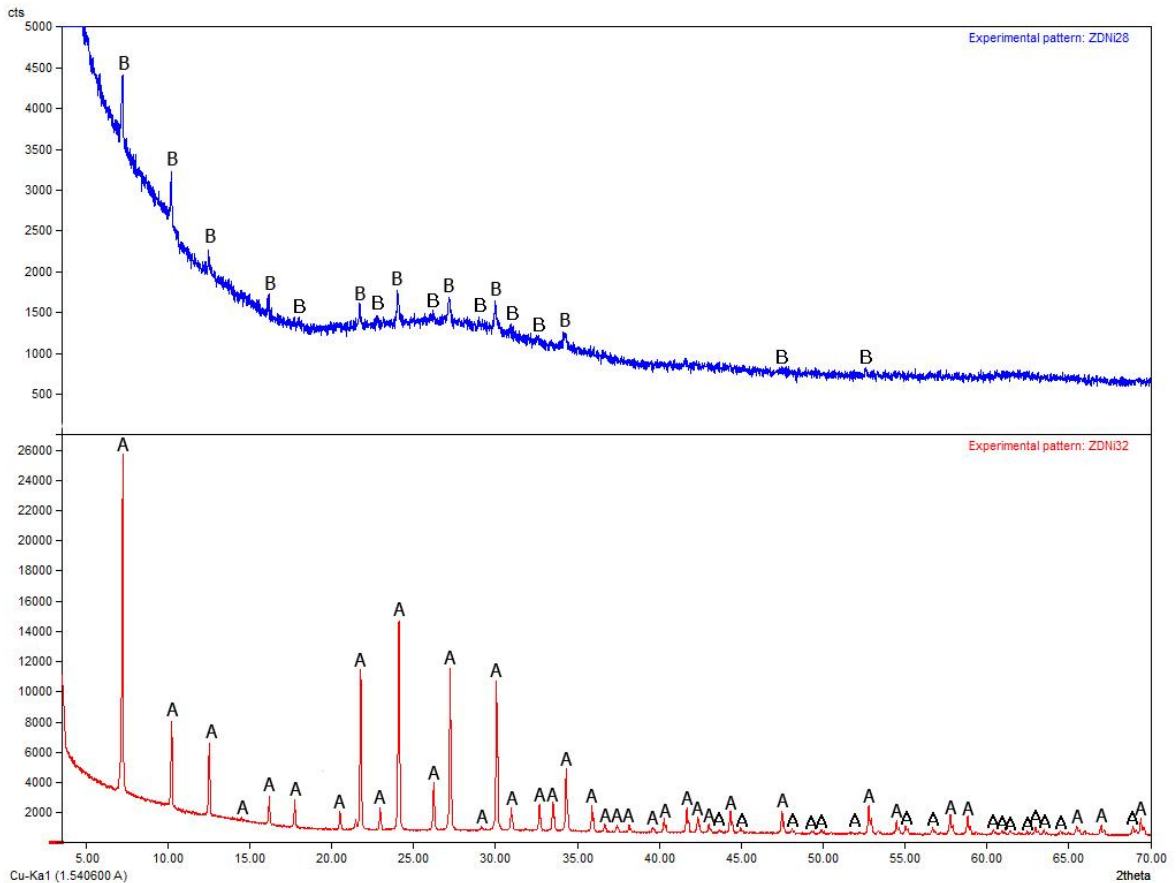
Figura 18 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH4) intercambiadas con Magnesio a pH 10



6.3.2.4 Intercambio con Níquel (pH 10)

Con los intercambios con níquel en la figura 19 la zeolita sódica se ve una fase que posee como contra ion níquel y sodio $\text{Ni}_3\text{Na}_4(\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48})\text{O}_9(\text{H}_2\text{O})_{21}$ [pdf 83-2368] (A), lo que se respalda con la información de los intercambios que muestran que el níquel está mayormente depositado que intercambiado. A este pH en las zeolitas (Na-NH4) la única fase reconocible fue perteneciente a las zeolitas amónicas $(\text{NH}_4)_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ [pdf 76-505] (B).

Figura 19 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH₄) intercambiadas con Níquel a pH 10

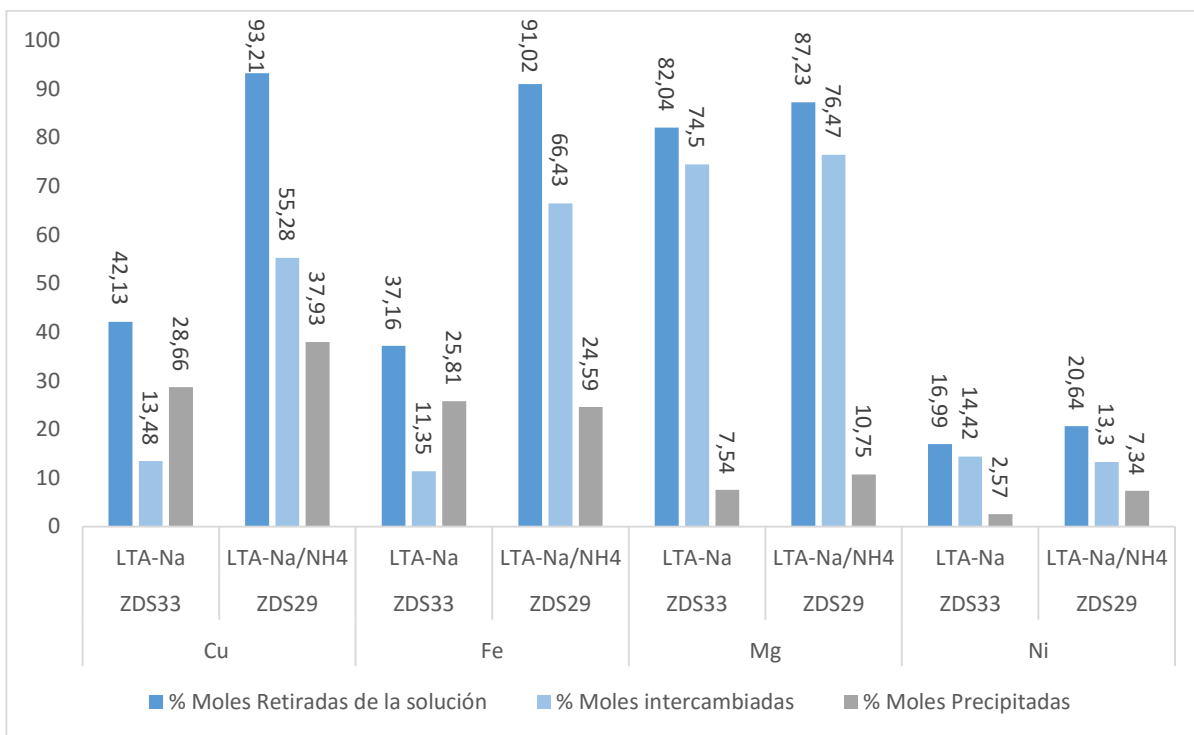


6.3.3 Intercambios iónicos a pH 9

A pH 9 hubo muchas variaciones de comportamiento de los intercambios en los tipos de zeolitas (Figura 20), manteniendo como constante, que las zeolitas (Na-NH₄) poseen mayor capacidad de remoción de iones.

El notorio efecto del pH superficial de las zeolitas, mostrando un aumento en la remoción de iones para cada tipo de solución, indica que la cantidad de grupos silanoles presentes en la superficie de las zeolitas, afecta el intercambio iónico como la precipitación superficial que se da en los materiales.

Figura 20 Grafica comparativa de intercambio iónico a pH 9



Para la solución de cobre se observó un ligero aumento en la cantidad de moles retiradas por las zeolitas sódicas, pero la mayoría de estas moles fueron precipitadas. Con la zeolita (Na-NH₄) el comportamiento no vario mucho, presentando un porcentaje similar de remoción y un ligero aumento en el intercambio.

Durante el intercambio con hierro con la zeolita sódica mejoro el porcentaje de moles intercambiadas respecto a los ensayos a pH 10, pero sigue siendo mayor la cantidad de moles precipitadas. Para la zeolita (Na-NH₄) se observa un comportamiento similar, aunque para ambos tipos de zeolita la cantidad de moles removidas bajo ligeramente.

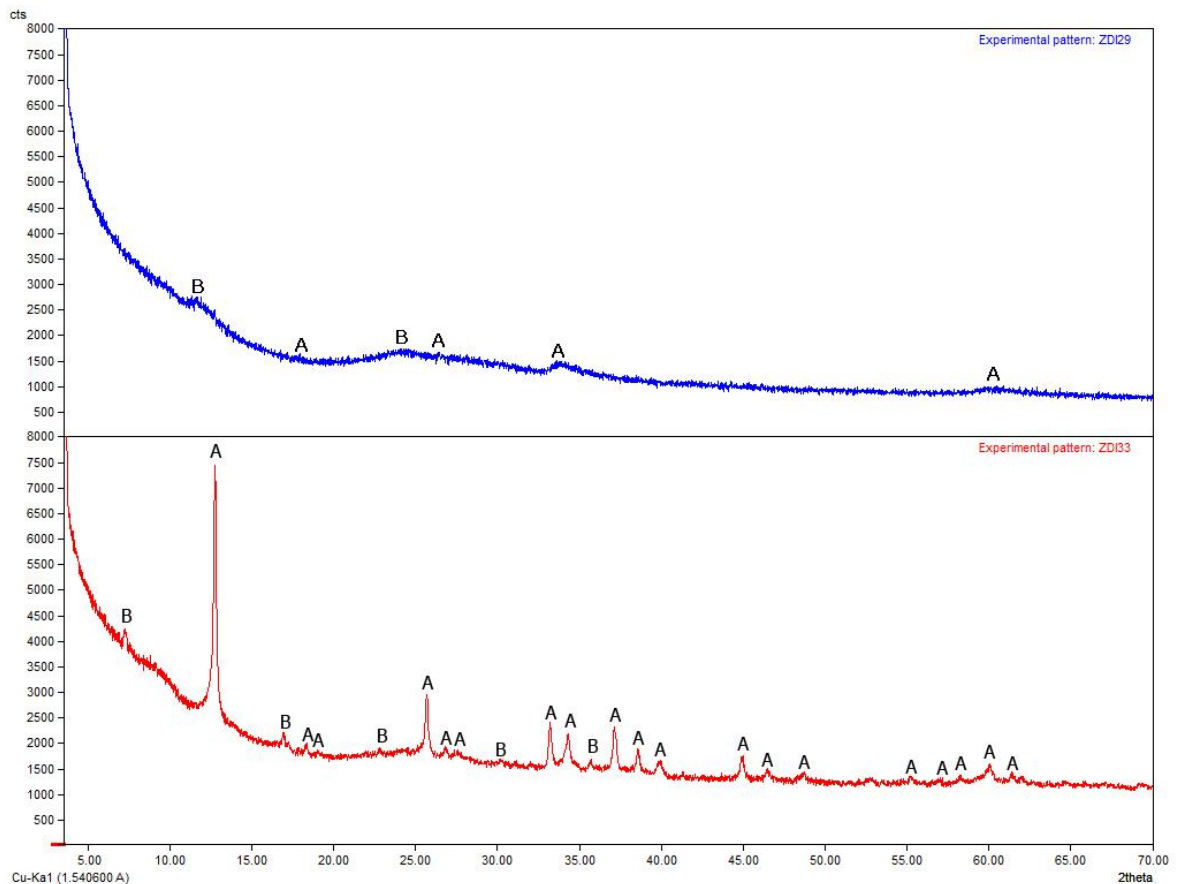
Con el intercambio con magnesio, la zeolita sódica aumento la cantidad de moles removidas, como consecuencia aumento la cantidad de moles precipitadas. Las zeolitas (Na-NH₄) no variaron mucho su comportamiento respecto al ensayo con pH 10.

El cambio respecto al ensayo anterior más interesante se dio con los intercambios con níquel, en el cual el rendimiento de la remoción de iones bajo para las zeolitas sódicas, pero aumento su porcentaje de moles intercambiadas y aumento para las zeolitas mixtas las cuales aumentaron su cantidad de moles precipitadas.

6.3.3.1 Intercambio con Cobre (pH 9)

En la figura 21 se observa una fase Ponsjakita formada por los sulfatos en solución y el cobre $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})$ [pdf 83-1410] (A), es la fase más visible, debido a que se forma superficialmente sobre la zeolita sódica, también se logró identificar la misma fase zeolita tipo A con Cu intercambiada $\text{Cu}_{7.52} \text{Al}_{12} \text{Si}_{12} \text{O}_{51} \text{H}_{5.76}$ [84-0388] (B), como se nota se observa una conservación de las mismas fases cristalinas indicando que el pH superficial no afecta a las zeolitas sódicas en este aspecto, en el anexo B se muestra el análisis cualitativo para la zeolita sódica. Para la zeolita (Na-NH_4) se identificaron las posibles fases A: Ponsjakita y C: Wroewolfeita. Al ser un perfil de bajo carácter cristalino, la única influencia del pH de lavado superficial es la ausencia de la fase Nakauriita. Esto pudo deberse a que la zeolita mixta (Na-NH_4) es bastante afectada por los lavados superficiales.

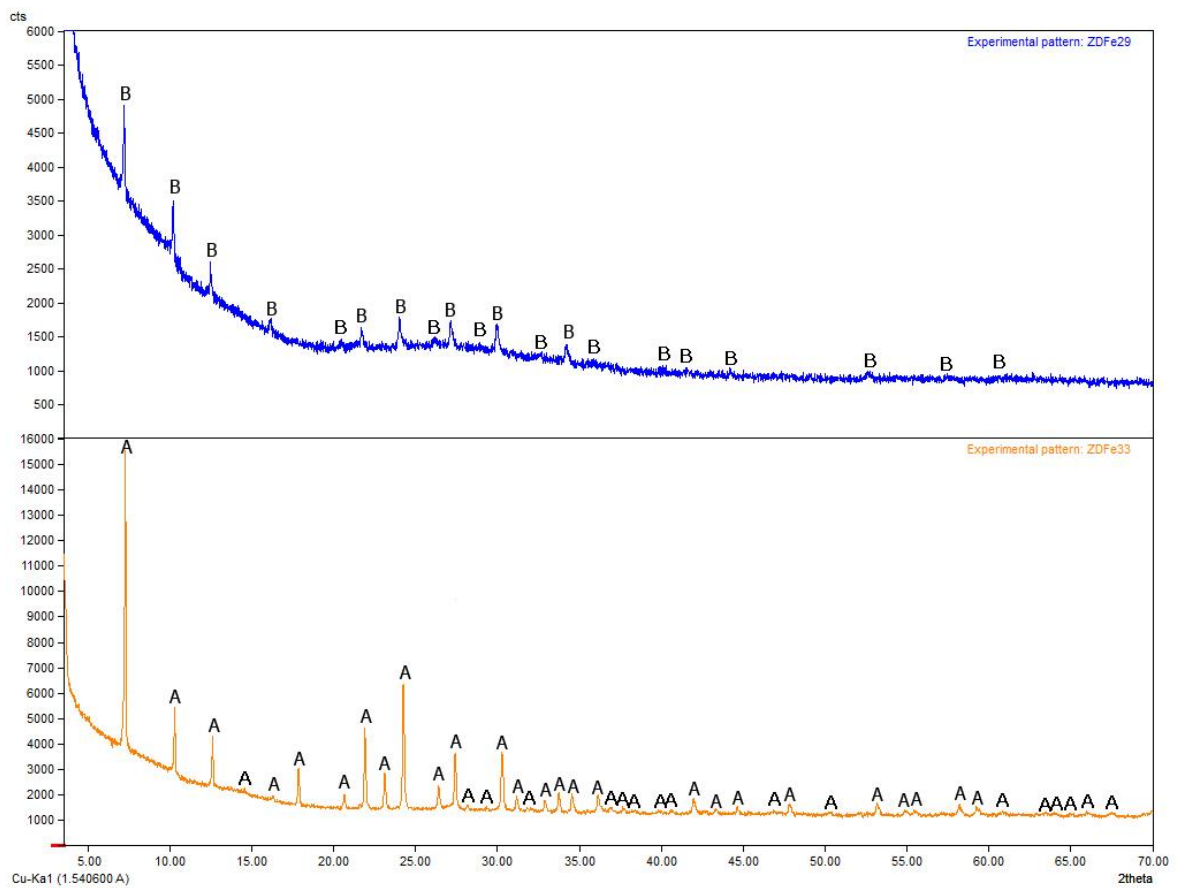
Figura 21 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH_4) intercambiadas con Cobre a pH 9



6.3.3.2 Intercambio con Hierro (pH 9)

En la Figura 22 se observó en la zeolita sódica la fase intercambiada con hierro $\text{Fe}_{2.7}\text{Na}_{2.0}(\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48})(\text{H}_2\text{O})_{14.8}$ [pdf 83-2369] (A), con más intensidad en sus señales, debido a que la cantidad de zeolita intercambiada es mayor. Para zeolita (Na-NH₄) se vuelve a encontrar la fase zeolita tipo A amónica $(\text{NH}_4)_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ [pdf 76-505](B).

Figura 22 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH₄) intercambiadas con Hierro a pH 9

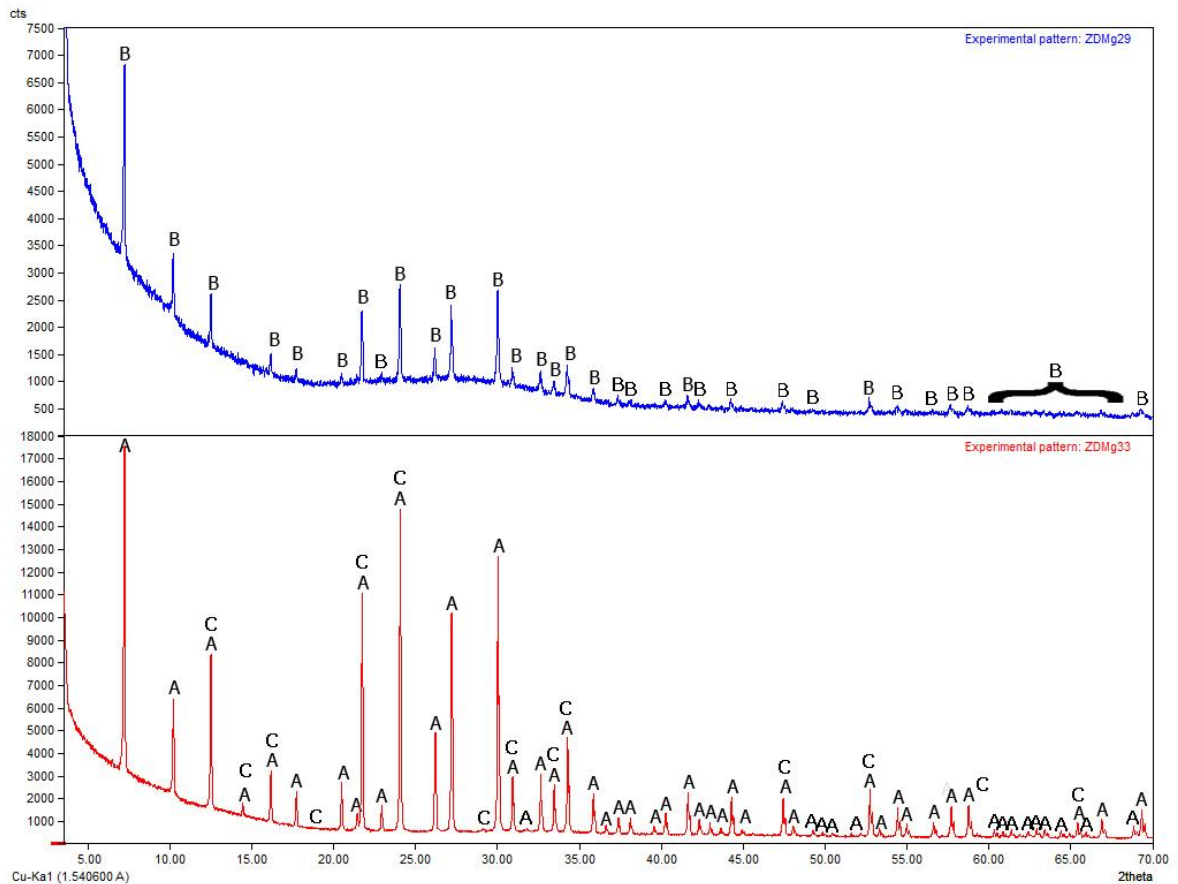


6.3.3.3 Intercambios con Magnesio (pH 9)

A pH 9 en la figura 23 el intercambio con magnesio en la zeolita sódica fue parcial ya que hubo gran parte de las moles retiradas que se depositó sobre el material, al observar su perfil encontramos una estructura tipo zeolita LTA $\text{Mg}_{2.5}\text{Na}_7\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}$ [pdf 79-1797] (A) que corresponde en distancias y huella de perfil, al perfil

experimental con magnesio. También se aprecia la aparición de una fase $\text{MgS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ [pdf- 73-1402] (C) que equivaldría a la fracción depositada sobre la zeolita. En la zeolita (Na-NH_4) se identificó la zeolita amónica tipo LTA $(\text{NH}_4)_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ [pdf 76-505] (B)

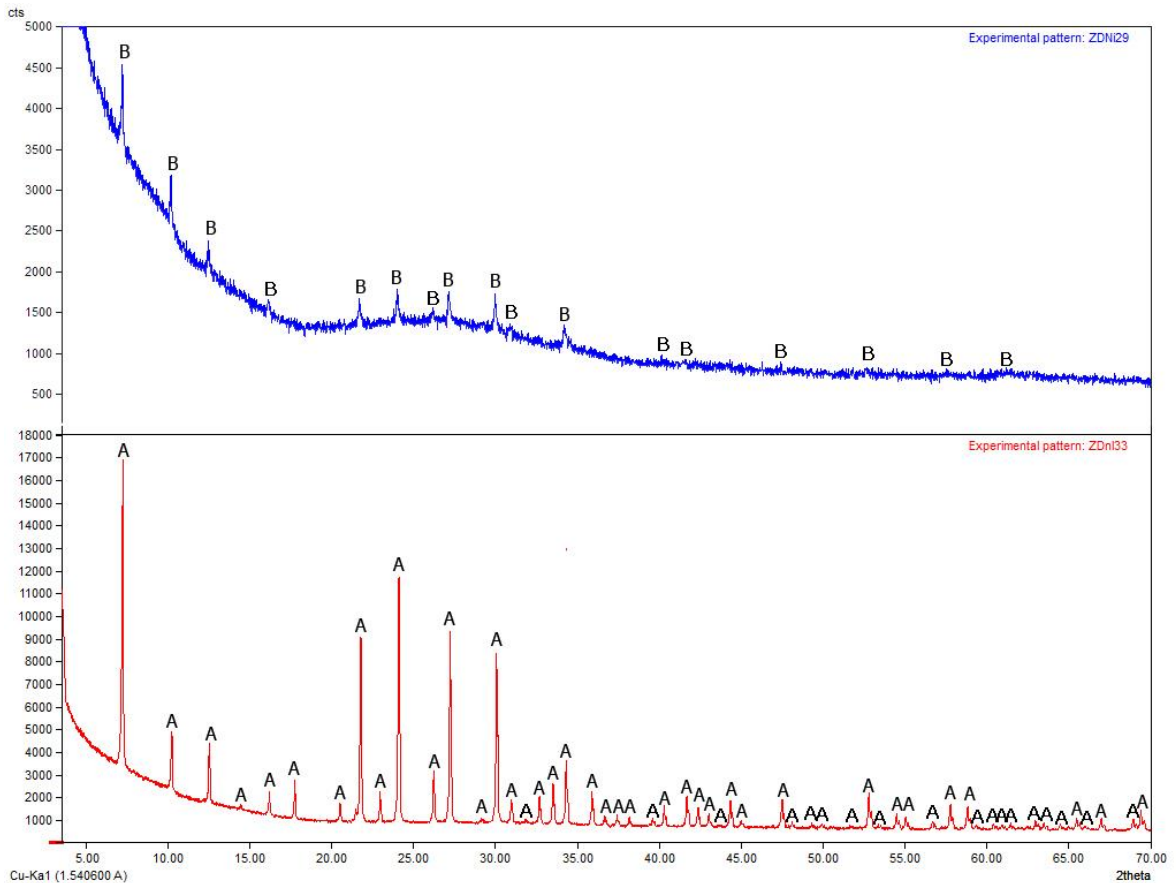
Figura 23 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH_4) intercambiadas con Magnesio a pH 9



6.3.3.4 Intercambio con Níquel (pH 9)

Con los intercambios mostrados en la figura 24 con níquel en la zeolita sódica se ve de nuevo la fase que posee níquel y sodio $\text{Ni}_3\text{Na}_4(\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48})\text{O}_9(\text{H}_2\text{O})_{21}$ [pdf 83-2368] (A), hay una baja en la intensidad de las señales ya que la cantidad de moles removidas fue menor que a pH 10. La única fase visible en la zeolita (Na-NH_4) es la zeolita tipo A amónica $(\text{NH}_4)_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ [pdf 76-505](B).

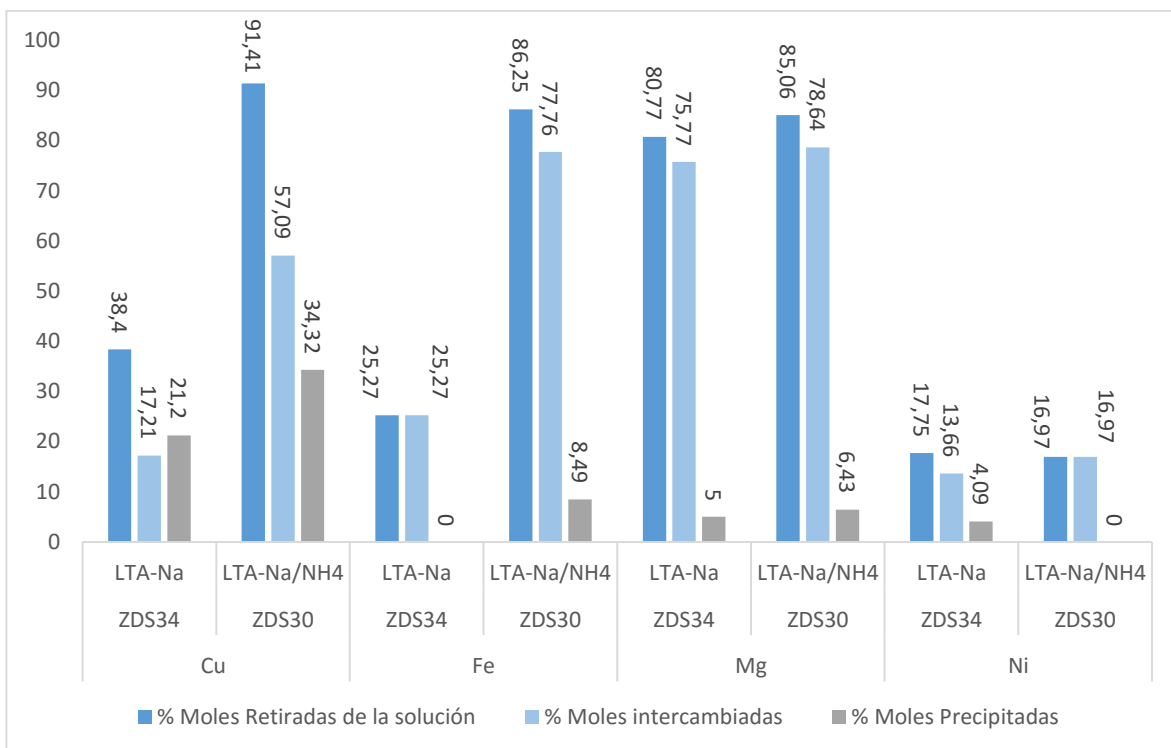
Figura 24 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH₄) intercambiadas con Níquel a pH 9



6.3.4 Intercambios Iónicos a pH 8

A pH 8 hay cambios en los rendimientos de las remociones (Figura 25), al igual que a pH 10 se nota una clara mejoría en la remoción de Cu, Fe y Mg usando zeolitas (Na-NH₄) en comparación a zeolitas sódicas. Para el níquel ambas muestran porcentajes bajos pero la sódica remueve un poco más que la (Na-NH₄).

Figura 25 Grafica comparativa de intercambio iónico a pH 8



Para el intercambio con la solución de cobre, la diferencia entre la remoción con la zeolita sódica fue menos de la mitad de la que se obtuvo con la zeolita (Na-NH₄), el único cambio apreciable respecto a los dos ensayo anteriores fue una mínima baja en el rendimiento de la remoción pasando de 42% a 38% para la sódica y de 93% a 91% para la (Na-NH₄).

En los intercambios con hierro se encontró el pH óptimo para el cual la zeolita sódica presenta un porcentaje total de intercambio sin precipitación, pero su rendimiento se vio claramente afectado, pasando su remoción de 37% a 25%. Usando zeolita (Na-NH₄) se disminuyó la cantidad de iones precipitados pasando del 25% al 8%, favoreciendo claramente el intercambio iónico.

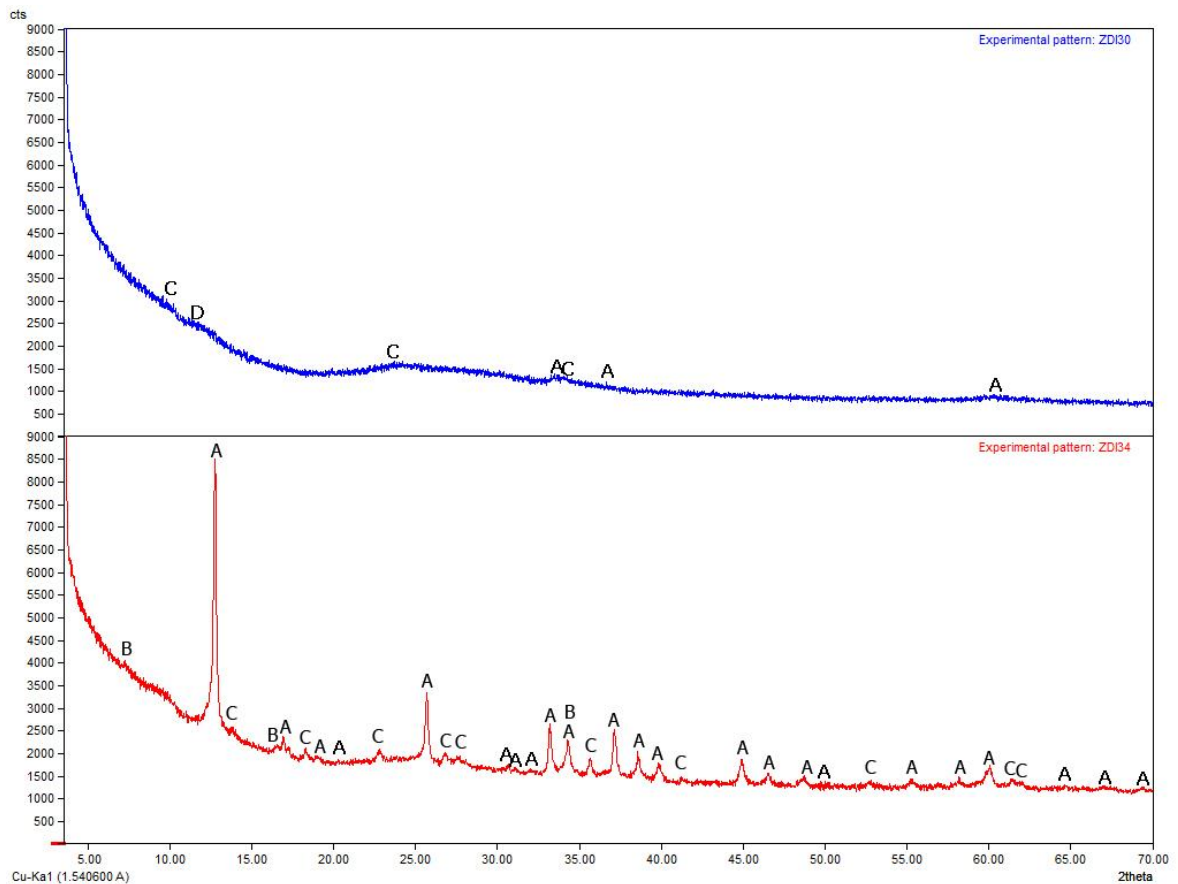
Con los ensayos con la solución de magnesio, sus porcentajes de remoción bajaron un poco, pero su cantidad de iones precipitados bajo considerablemente, pasando de 7% a 5% para las zeolitas sódicas y 10% a 6% para las zeolitas (Na-NH₄).

Usando la solución de NiSO₄ como solución sintética se encontró el pH óptimo para que la zeolita (Na-NH₄) presentará únicamente moles intercambiadas. En las zeolitas sódicas aumento el rendimiento de remoción.

6.3.4.1 Intercambio con Cobre (pH 8)

En los perfiles a pH 8 mostrados en la figura 26 se lograron distinguir 3 fases, pertenecientes a la Ponsjakita $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})$ [pdf 83-1410] (A) que es la más visible debido a la formación sobre el superficie de la zeolita sódica, también una zeolita tipo A $\text{Cu}_{7.52} \text{Al}_{12} \text{Si}_{12} \text{O}_{51} \text{H}_{5.76}$ [84-0388] (B), cuyas distancias y huella de perfil encaja con la estructura encontrada y finalmente un hidróxido sulfato de cobre $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ [pdf 11-653](C) similar a la Ponsjakita, pero presente en menor proporción. En la zeolita (Na-NH₄) se vuelven a encontrar tres fases pertenecientes a hidróxido sulfatos de cobre como son, la Ponsjakita(A),: $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ (C) la misma encontrada en la zeolita sódica y la Wroewolfeita(D), esto debido al alto porcentaje de moles depositadas sobre el material.

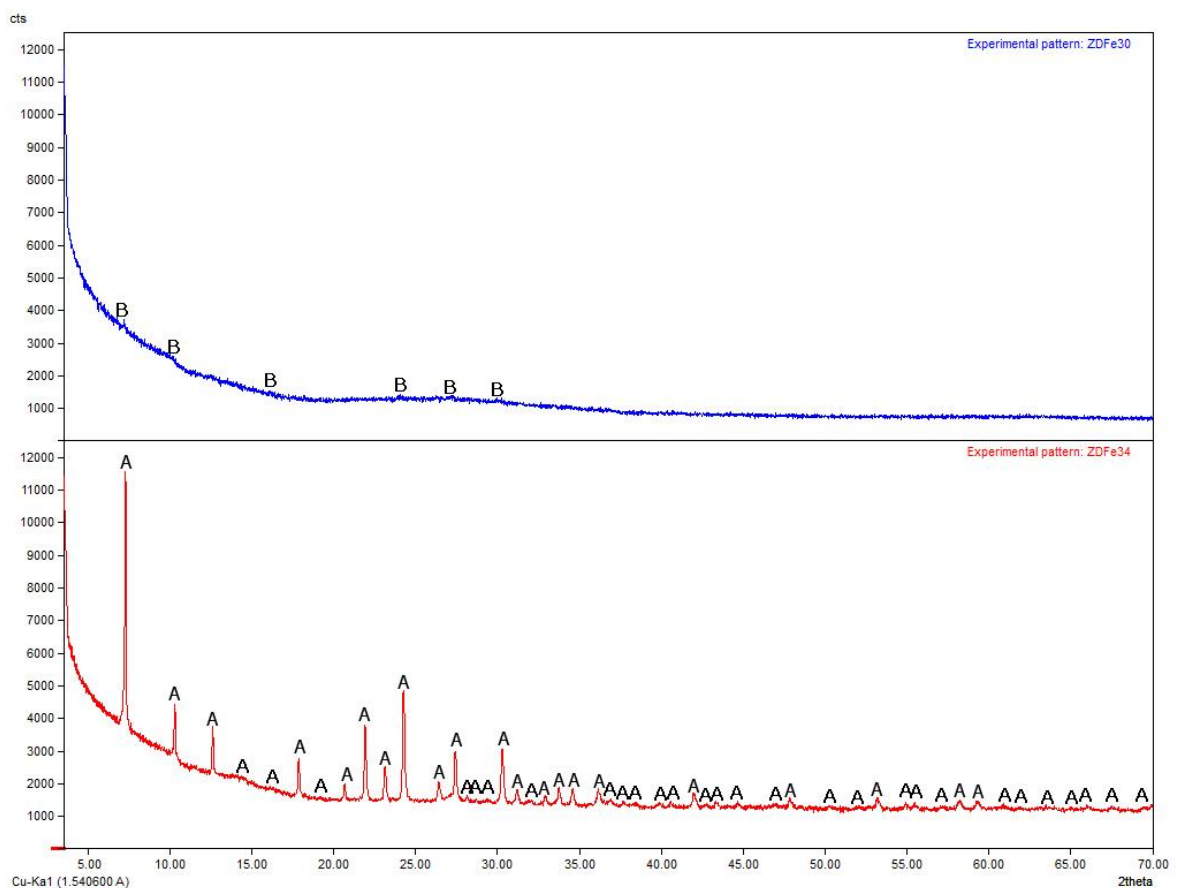
Figura 26 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH₄) intercambiadas con Cobre a pH 8



6.3.4.2 Intercambio con Hierro (pH 8)

Para las zeolitas que se muestran en la figura 27 la zeolita sódica se presenta la fase intercambiada con hierro $\text{Fe}_{2.7}\text{Na}_{2.0}(\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48})(\text{H}_2\text{O})_{14.8}$ [pdf 83-2369] (A) encontrada a pH más altos, pero con menos intensidad en sus señales, sin perder definición en sus picos indicando que solo está presente esta fase en la muestra sin material precipitado. Con la zeolita (Na-NH₄) se logró determinar la fase zeolita tipo A amónica $(\text{NH}_4)_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ [pdf 76-505] (B).

Figura 27 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH₄) intercambiadas con Hierro a pH 8

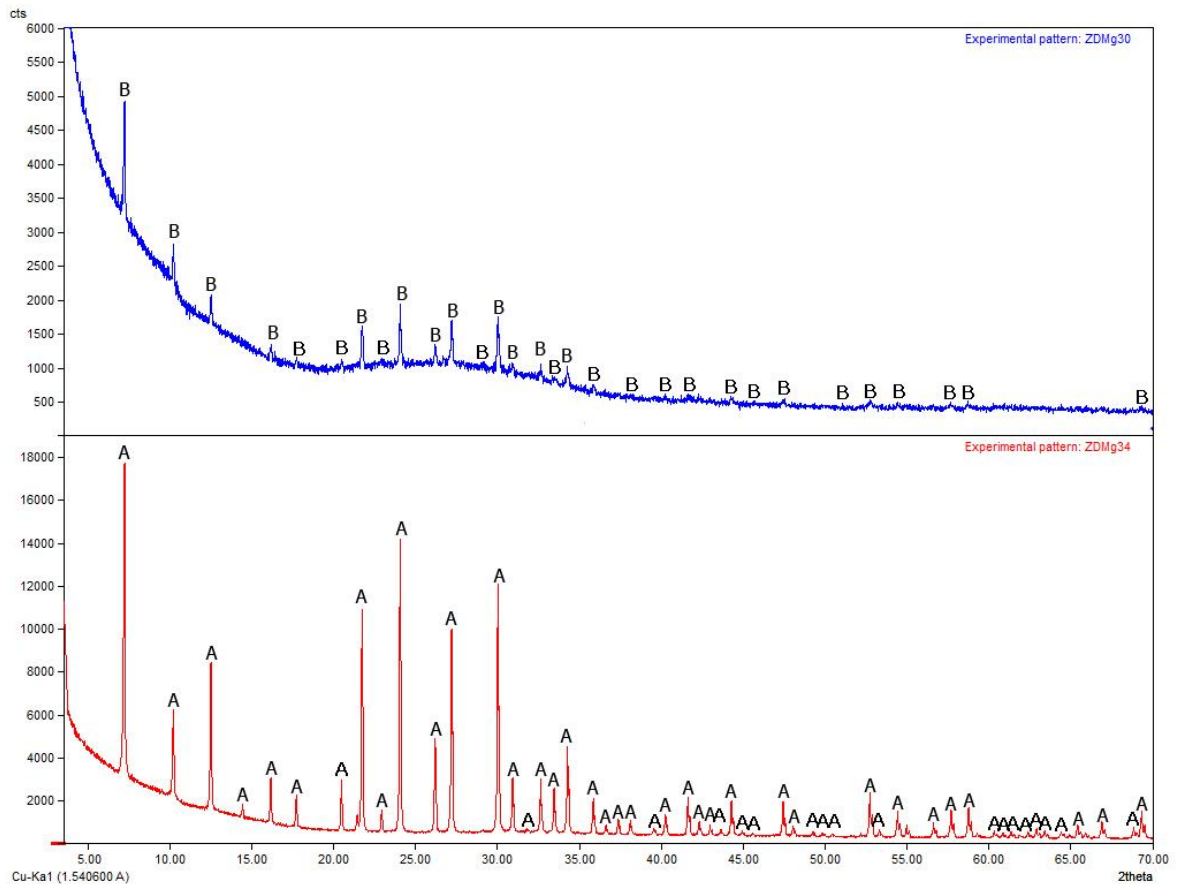


6.3.4.3 Intercambio con Magnesio (pH 8)

Para magnesio a pH 8 en la figura 28 la estructura tipo para la zeolita sódica presenta la misma huella y distancias de la ficha encontrada a pHs anteriores $\text{Mg}_{2.5}\text{Na}_7\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}$ [pdf 79-1797] (A), gracias a que el porcentaje de iones

precipitados a este pH es inferior al de pH 9, no se observa ninguna otra fase adicional en este perfil. La zeolita (Na-NH₄) a pH 8 usando solución de MgSO₄ mostro una fase identificable por DRX, mostrando la fase zeolita tipo A con amonio (NH₄)₁₂Al₁₂Si₁₂O₄₈ [pdf 76-505] (B).

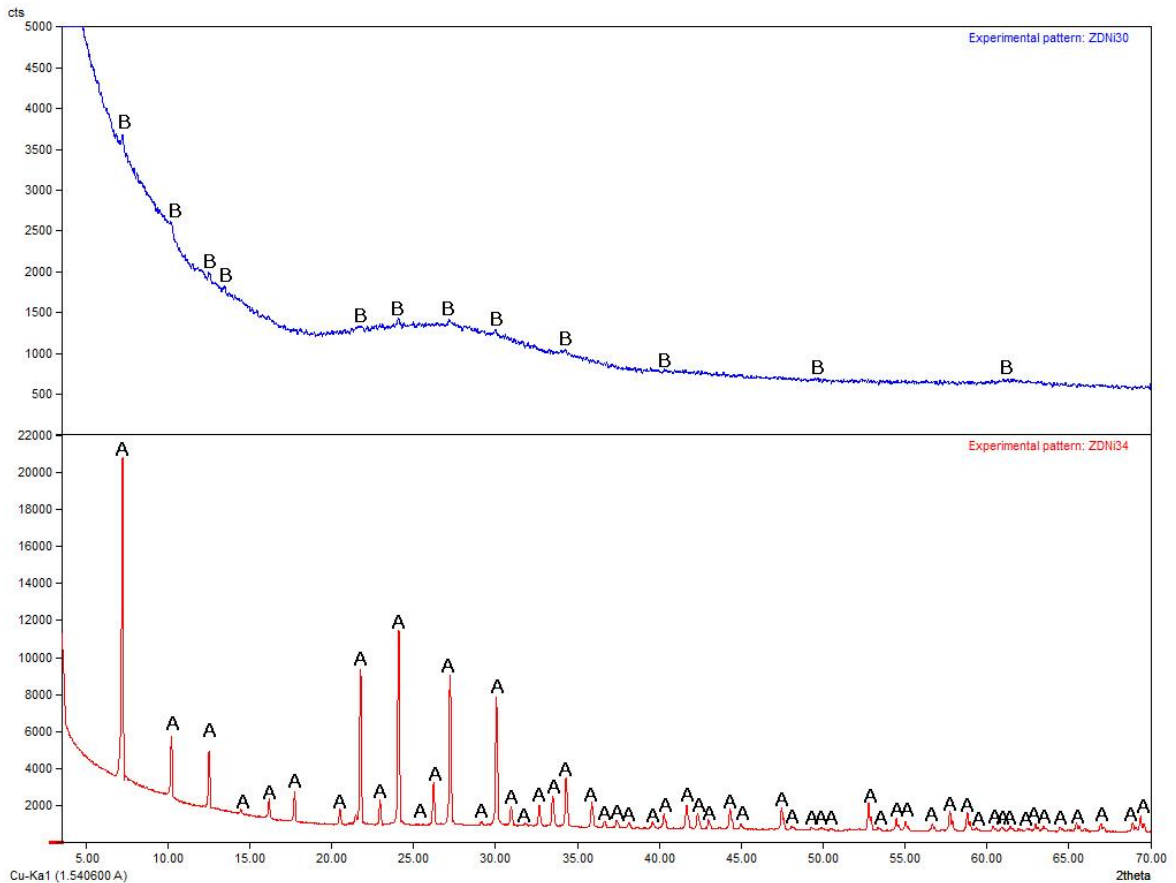
Figura 28 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH₄) intercambiadas con Magnesio a pH 8



6.3.4.4 Intercambios con Níquel (pH8)

La figura 29 indica que la zeolita sódica sigue conservando la misma fase zeolita tipo A $\text{Ni}_3\text{Na}_4(\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48})\text{O}_9(\text{H}_2\text{O})_{21}$ [pdf 83-2368](A) gracias al aumento de moles intercambiadas las intensidades de las señales presentaron un aumento. Con los intercambios en la zeolita (Na-NH₄) se identificaron pequeñas señales pertenecientes a una fase (NH₄)₁₂Al₁₂Si₁₂O₄₈ LTA (B).

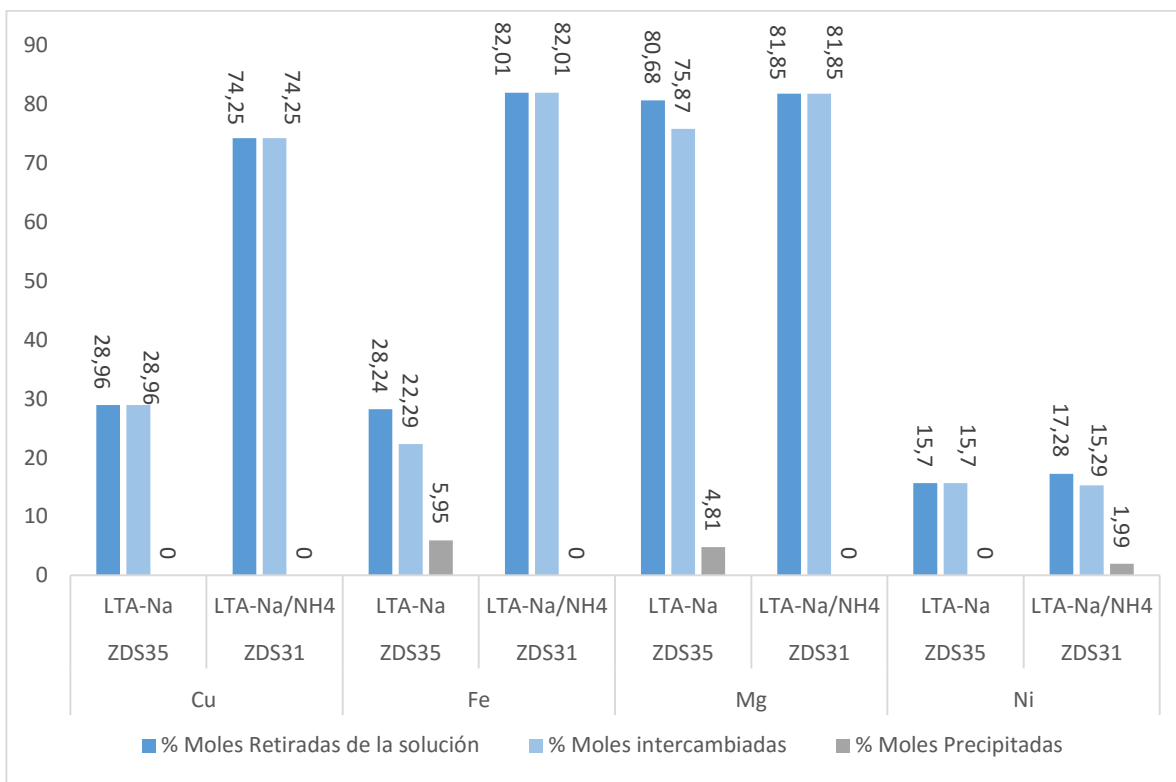
Figura 29 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH₄) intercambiadas con Níquel a pH 8



6.3.5 Intercambios Iónicos a pH 7

Al pH 7, el más ácido estudiado, se encontró que es el pH óptimo para solo obtener fases intercambiadas con la mayoría de cationes tanto, usando zeolita sódica, como zeolita (Na-NH₄). Adicionalmente las zeolitas que presentaron precipitaciones están es un porcentaje muy bajo en comparación a los ensayos con pH más altos. Esto se observó más claramente en la Figura 30. También se pudo notar mejores remociones con zeolita (Na-NH₄) que con zeolita sódica, para todos los cationes estudiados.

Figura 30 Grafica comparativa de intercambio iónico a pH 7



Usando solución de sulfato de cobre, se encontró que a pH 7 ambos tipos de zeolita presentan una remoción iónica correspondiente en su totalidad a un intercambio iónico, pero sus rendimientos de remoción bajaron con respecto a pH más básicos.

Los resultados con sulfato de hierro mostraron que para la zeolita (Na-NH₄) se ve un intercambio total en las moles removidas de la solución a pH 7, al igual que con el cobre sus rendimientos de remoción bajaron.

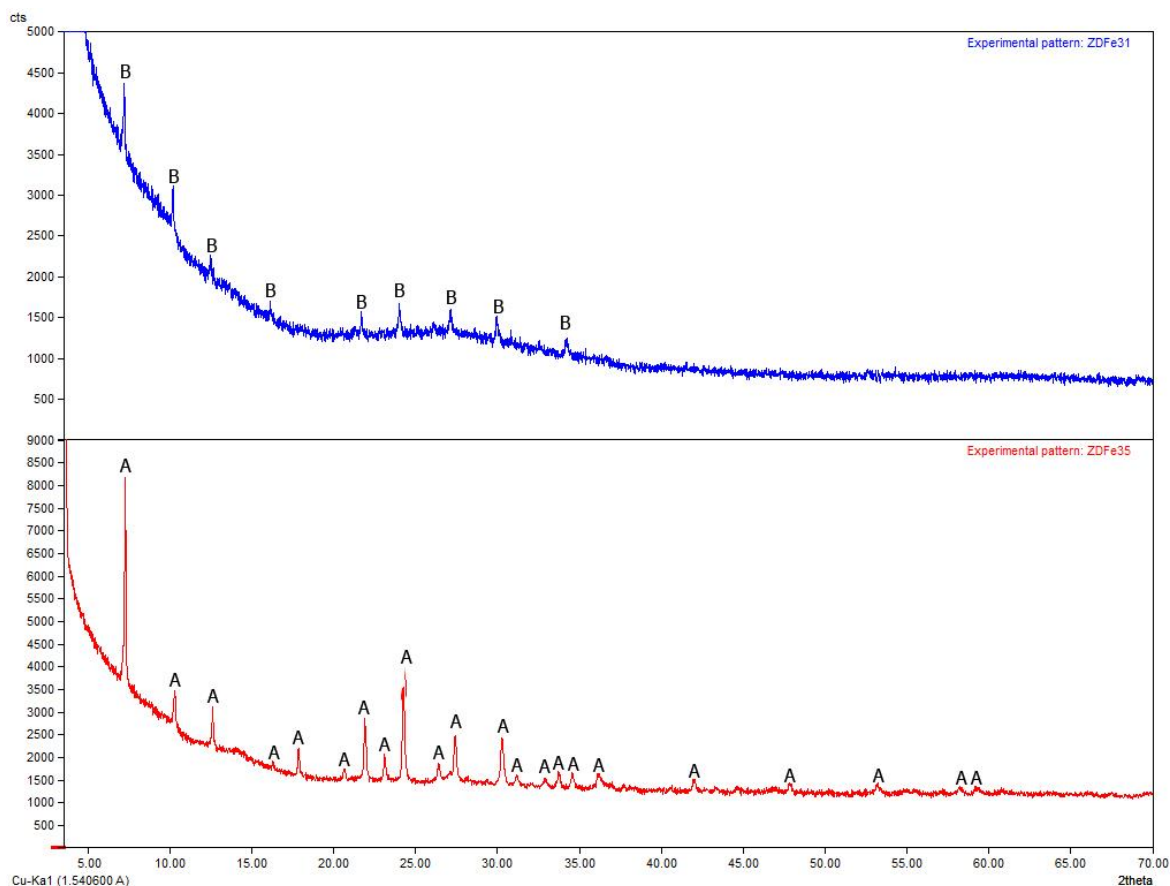
Para las remociones de sulfato de magnesio se encontró que a pH 7, solo se presenta intercambio iónico con la zeolita mixta (Na-NH₄) tipo LTA. Con la LTA sódica se observa una ligera precipitación, pero esta es más baja que en los ensayos a pH más altos. Su rendimiento de remoción es más bajo que en los anteriores ensayos.

Con la solución de níquel los rendimientos de remoción bajaron un poco respecto a ensayos anteriores, a este pH la zeolita sódica presenta únicamente intercambios sin precipitaciones.

6.3.5.2 Intercambio con Hierro (pH 7)

En la figura 32 la fase intercambiada con hierro $\text{Fe}_{2.7}\text{Na}_{2.0}(\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48})(\text{H}_2\text{O})_{14.8}$ [pdf 83-2369] (A) permanece constante en la zeolita sódica intercambiada en su totalidad, lo interesante es la disminución notable en la intensidad de sus señales debido a la baja en la cantidad de iones removidos. Por el contrario la fase identificada en la zeolita (Na-NH₄) es perteneciente a una fase tipo A sódica $\text{Na}_{94.75}(\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384})(\text{H}_2\text{O})_{36.17}$ [pdf 89-8015] (B) que difiere en con la fase amónica que se había hallado anteriormente para esta zeolita.

Figura 32 Comparación de zeolitas sódicas y mixtas (Na-NH₄) intercambiadas con Hierro a pH 7

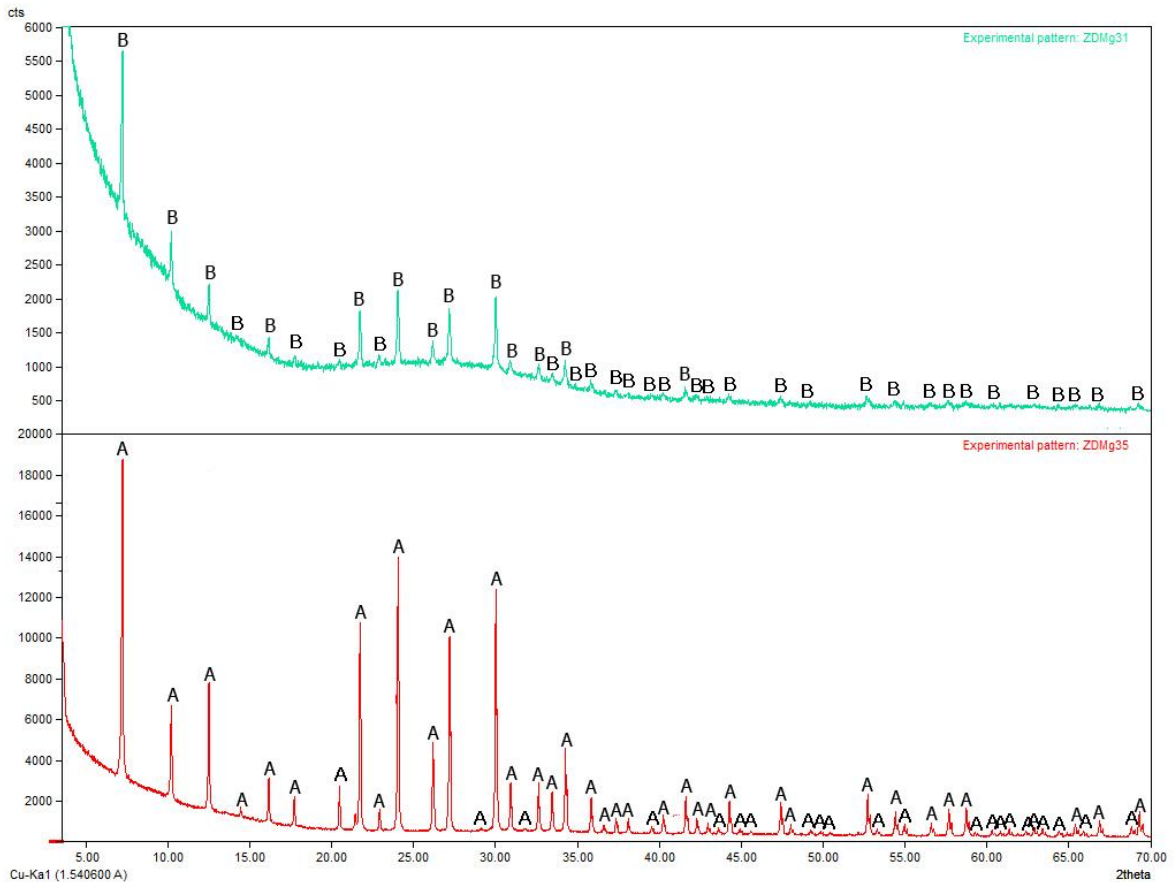


6.3.5.3 Intercambio con Magnesio (pH 7)

En la figura 33 se muestran los intercambios con sulfato de magnesio, en la cual la zeolita sódica muestra una fase tipo zeolita A $\text{Mg}_{2.5}\text{Na}_7\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}$ [pdf 79-1797] (A) que se había encontrado antes a pH 8, 9 y 10, no hay cambios en la estructura

respecto a la fase sin precipitar, debido a que el porcentaje de iones precipitados es bajo. La zeolita (Na-NH₄) presenta la fase zeolita tipo A con amonio (NH₄)₁₂Al₁₂Si₁₂O₄₈ [pdf 76-505] (B) que se había encontrado a pH más altos.

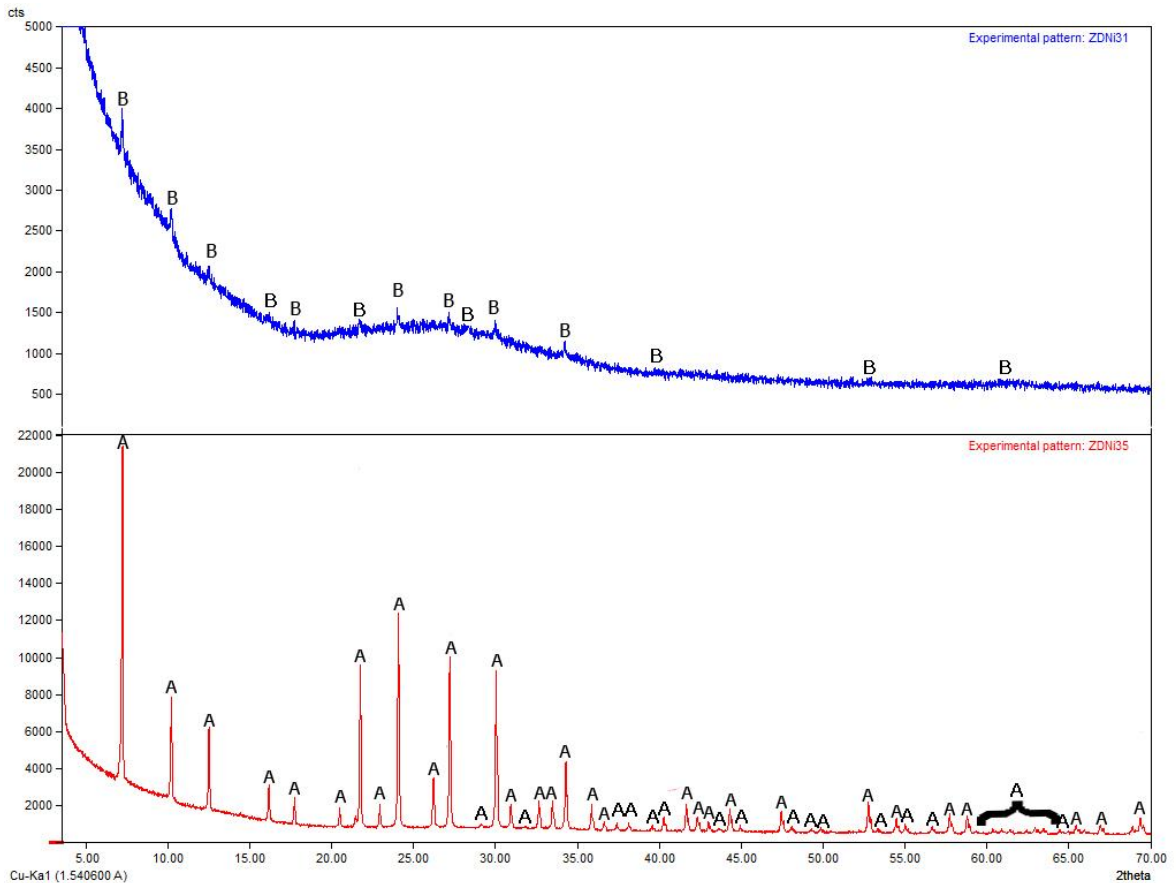
Figura 33 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH₄) intercambiadas con Magnesio a pH 7



6.3.5.4 Intercambio con Níquel (pH 7)

En la figura 34 la fase encontrada a pH 7 con el intercambio de níquel ha sido la misma que había sido descrita a pH más altos perteneciente a una zeolita tipo A Ni₃Na₄(Si₁₂Al₁₂O₄₈)O₉(H₂O)₂₁ [pdf 83-2368] (A) Evidenciando que la cantidad de iones precipitados no afectó la fase identificada. Para la zeolita (Na-NH₄) se identificó una fase zeolita LTA (NH₄)₁₂Al₁₂Si₁₂O₄₈ [pdf 76-505] (B) con muy poca cristalinidad.

Figura 34 Comparación de zeolitas sódicas y (Na-NH4) intercambiadas con Níquel a pH 7

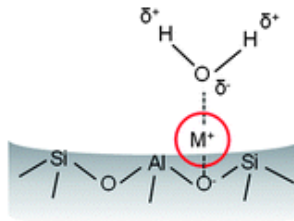


6.4 Etapa 4. Análisis de la influencia del pH

Al observar los resultados de DRX, AA e IR, se pueden precisar los efectos que ocasiona el pH superficial de la zeolita sobre los intercambios iónicos.

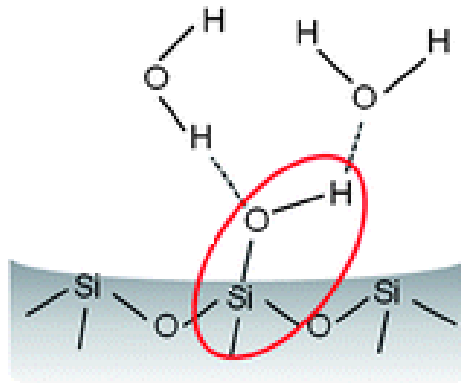
Las zeolitas que se usaron para este estudio fueron zeolitas tipo A de relación molar Si/Al= 1, estas zeolitas presentan enlaces del tipo electrostático con los iones que se quieren intercambiar según la Figura 35. Usando la deslocalización permanente de la carga negativa que genera la presencia de aluminio en la red zeolíticas. Este tipo de enlaces permite el intercambio de iones dentro de las cavidades de la zeolita[31].

Figura 35 Enlace electrostático



El pH superficial que presentan las zeolitas está dado por enlaces silanolicos generado por los grupos -OH anclados a la superficie generando puentes de hidrogeno de carácter básico, estos grupos hidroxilo provienen de los precursores de aluminio y silicio que terminan depositándose en la superficie de la red zeolíticas (Figura 36)[31].

Figura 36 Enlace Silanólico con Hidroxilos



Al disolver las sales en agua estas se dividen en sus respectivos iones, iones que forman esferas de hidratación, el tamaño de estas esferas está determinado por el tamaño del ion y su estado de oxidación.

Según el tamaño de estas esferas y sus capas de hidratación se puede favorecer el intercambio iónico o la precipitación de compuestos sobre la superficie de los materiales. Esto se evidencia en las gráficas donde se correlacionaba el porcentaje de moles metálicas intercambiadas contra las precipitadas, observando que a pesar de observarse tendencias claras, esferas únicas como las del níquel o las del magnesio tienen comportamientos peculiares, pero explicables por los fenómenos ya presentados[32].

Ya que la presencia de estos grupos hidroxilos sobre las esferas de hidratación puede ayudar a retener las esferas sobre la superficie, generando precipitación, o

favorecer el flujo de los iones a las cavidades menos expuestas, mejorando los porcentajes de intercambio.

También hay que tener en cuenta que al no tener estos grupos hidroxilos (pH más bajos) las cavidades externas quedan mayormente expuestas para generar intercambio iónico, principalmente en las zeolitas (Na-NH₄), cuyas cavidades se encontraban más disponibles gracias a la ausencia de los grupos amonio que en parte se liberan durante la activación de la zeolita antes de realizar el intercambio.

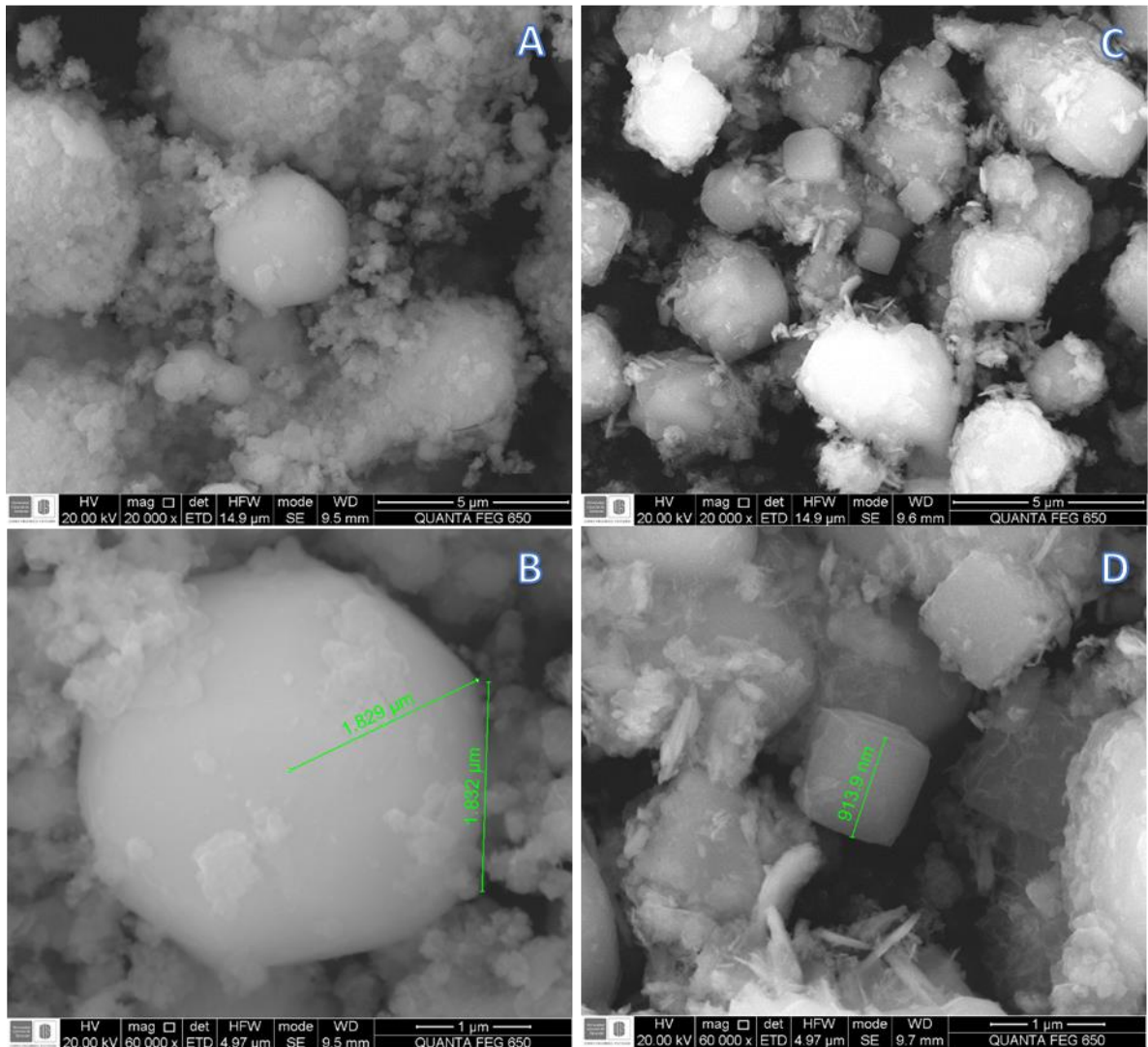
Un efecto que se evidencio claramente en las zeolitas sódicas y en parte de las zeolitas (Na-NH₄) fue que la fase que identifica al solido no cambia con el pH superficial, a menos que la cantidad de moles precipitadas sea considerable.

6.4.1 Estudio SEM para las zeolitas intercambiadas con Cobre

Los intercambios realizados con solución de Cobre presentaron una formación constante de una fase Ponsjakita predominante sobre la fase zeolita. Por consiguiente se realizó un estudio de microscopia de barrido electrónico (SEM) con el fin de observar claramente el cómo se mostraba la formación de este hidróxido sobre las diferentes zeolitas.

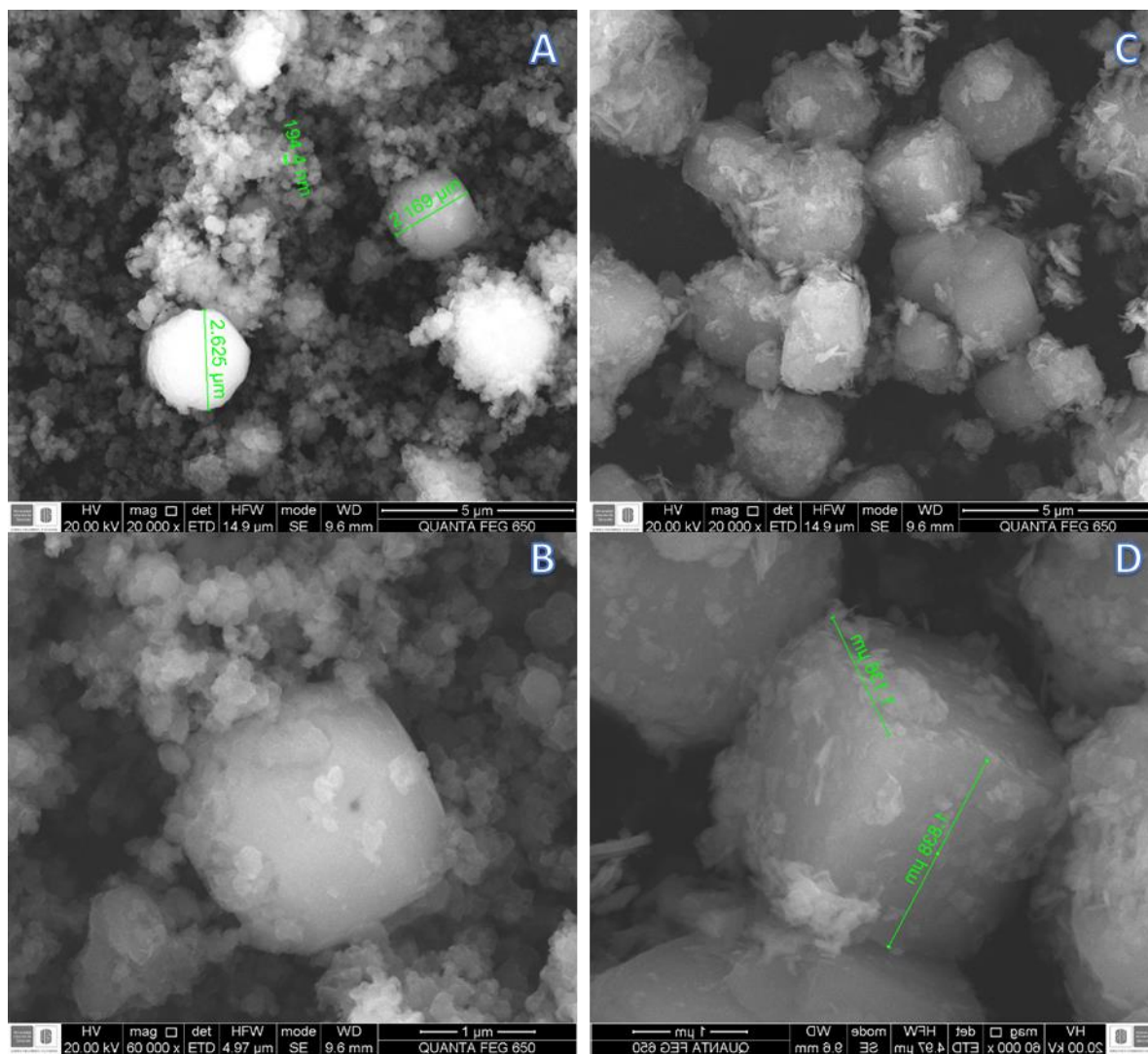
A pH 10 que fue el pH al que se encontró mayo número de material precipitado, para las zeolitas (Na-NH₄) (ver A y B Figura 37) se observan pequeñas formaciones de forma indefinida que se posan sobre las diferentes cajas cubicas que representan las zeolitas, también se puede apreciar como la fase zeolita no se encuentra totalmente definida, lo cual concuerda con el perfil de DRX ya que el tamaño de cristalito no fue el suficiente para observar una fase bien definida por DRX. En las zeolitas sódicas(C y D Figura 37) la se puede ver en las micrografías como la fase zeolita esta mejor formada y como sobre ella aparecen posadas diferentes laminas que al ser analizadas indican una mayor concentración de azufre y cobre, indicando que estas formaciones pertenecen a la fase Ponsjakita y demás hidróxidos de sulfato de cobre.

Figura 37 Comparación de zeolitas Sódica y (Na-NH₄) con intercambios de cobre a pH 10



A pH 7 no se presentó material precipitado posterior a los intercambios, observamos en las zeolitas (Na-NH₄) (ver A y B Figura 38) un poco mejor la fase zeolita, pero aun así no es lo suficientemente representativa, como para generar identidad en el perfil de DRX, se sigue observando la Ponsjakita depositada sobre las pequeñas celdas de zeolita que se alcanzan a formar. En las zeolitas sódicas se observa como la fase Ponsjakita, que se encuentra en menor cantidad, está mejor definida en forma de láminas sobre la fase zeolita. También es visible como las celdas cubicas están mejor definidas a este pH indicando que los lavados superficiales ayudaron a mejorar el intercambio de cobre dentro de la zeolita, produciendo celdas mejor definidas que a pH más altos.

Figura 38 Comparación de zeolitas Sódica y Mixta con intercambios de cobre a pH 7



7. CONCLUSIONES

Se sintetizaron precursores de Al, partiendo de aluminio post-consumo usando soluciones de NaOH [3M] y NH₄OH [25% p/p], usando diferentes relaciones de bases, obteniendo concentraciones de aluminio de 31897 [mg/L] a 16358[mg/L], siendo de 85% el porcentaje de extracción más alto.

Se logró sintetizar materiales zeolíticas (Na-NH₄) tipo A variando sus relaciones Si/Al (0,6-2,4) en los precursores, y variando sus tiempo de maduración.

Se logró sintetizar materiales zeolíticas (Na-NH₄) tipo A y NaA variando su pH de lavado final, evidenciando que las fases mixtas son menos resistentes a los lavados que las fases sódicas.

Las fases (Na-NH₄) son más eficientes que las fases sódicas en intercambio iónico, debido que al tener amonio en la estructura son más espaciadas las cavidades donde sucede el intercambio.

Los análisis ATR-IR muestran evidencia de como las fases (Na-NH₄) adsorben los sulfatos de las soluciones sintéticas.

Se pudo comprobar que efectivamente el pH superficial de las zeolitas influye drásticamente en el porcentaje de intercambio de estos materiales.

Se evidencio que parte de las moles retiradas por una zeolita durante los procesos de intercambio iónico, corresponden a moles precipitadas sobre la superficie de los materiales.

REFERENCIAS

- [1] P. a Lewis, "Colored Inorganic Pigments 32.1," no. 77605, 2007, pp. 1–11.
- [2] N. Técnica, *Normas Tecnicas Colombianas*. 2004.
- [3] E. M. Gusenius, A. Fredrick, and N. Rosen, "in Swedish Chemistry of Greatness Beginnings Cronstedt," vol. 72, no. 4, pp. 476–485, 1970.
- [4] I. BOSCH, Pedro. SCHIFTER, "LA ZEOLITA UNA PIEDRA QUE HIERVE." [Online]. Available: <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/zeolita.htm>. [Accessed: 08-Oct-2015].
- [5] J. M. Gomez Martin, *Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas*. 2001.
- [6] D. W. Breck, "Crystalline molecular sieves," *J. Chem. Educ.*, vol. 41, no. 12, p. 678, 1964.
- [7] R. Fricke, H. Kosslick, G. Lischke, and M. Richter, "Incorporation of gallium into zeolites: syntheses, properties and catalytic application," *Chem. Rev.*, vol. 100, pp. 2303–2405, 2000.
- [8] Roque malherbe, "Crystalline and Ordered Nanoporous Materials 8.1," in *Structure*, 2007, pp. 211–242.
- [9] R. F. Lobo, "Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites ´," 2003.
- [10] D. Breck and W. Eversole, "Crystalline zeolites. I. The properties of a new synthetic zeolite, type A," *J*, vol. 31, no. 1, pp. 5963–5972, 1956.
- [11] M. Auerbach, "ZEOLITE SCIENCE AND."
- [12] H. S. Sherry, "Ion Exchange," 2003.

- [13] O. Corona, M. a. Hernandez, F. Hernandez, F. Rojas, R. Portillo, V. H. . Lara, and F. M. Carlos, "Propiedades de adsorción en zeolitas con anillos de 8 miembros I . Microporosidad y superficie externa," *Matéria*, vol. 14, pp. 918–931, 2009.
- [14] C. J. Rhodes, "Zeolites: physical aspects and environmental applications," *Annu. Reports Sect. "C" (Physical Chem.*, vol. 103, p. 287, 2007.
- [15] J. Kugbe, N. Matsue, and T. Henmi, "Synthesis of Linde type A zeolite–goethite nanocomposite as an adsorbent for cationic and anionic pollutants," *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 929–935, 2009.
- [16] W. Vermeiren and J.-P. Gilson, "Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry," *Top. Catal.*, vol. 52, no. 9, pp. 1131–1161, 2009.
- [17] M. Hadz, "Medical Applications of Zeolites," 2003.
- [18] G. T. Kokotailoa, C. A. Fyfe, Y. Fenga, H. Grondey, H. Gies, B. Marler, and D. E. Cox, "Powder X-ray Diffraction and Solid State NMR Techniques for Zeolite Structure Determination," vol. 94, pp. 78–100, 1995.
- [19] J. M. Thomas, O. Terasaki, P. L. Gai, and W. Zhou, "Structural Elucidation of Microporous and Mesoporous Catalysts and Molecular Sieves by High-Resolution Electron Microscopy," pp. 583–594, 2001.
- [20] W. Mozgawa, M. Król, and K. Barczyk, "FT-IR studies of zeolites from different structural groups," *Chemik*, vol. 65, no. 7, pp. 671–674, 2011.
- [21] R. Barrer, "Brandsicherheit bei Einsatz von organischen Stoff en , besonders Kunst- stoffen Brandschutztaugliche Kunststoffe und Brandsicherheitliche Aspekte bei der Anwendung," vol. 52, no. 4, p. 22251, 1978.
- [22] G. Rodriguez and I. Rodriguez, "Eliminacion de metales toxicos mediante zeolitas naturales," *Univ. La Habana. Inst. Super. Min. Metal. Moa, Cuba.*, vol. 3, no. 2, pp. 225–230.

- [23] P. Kosobucki, M. Kruk, and B. Buszewski, "Immobilization of selected heavy metals in sewage sludge by natural zeolites," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 13, pp. 5972–5976, 2008.
- [24] D. Karadag, E. Akgul, S. Tok, F. Erturk, M. A. Kaya, and M. Turan, "Basic and Reactive Dye Removal Using Natural and Modified Zeolites," pp. 2436–2441, 2007.
- [25] Z. Li and Y. Zhang, "Use of surfactant-modified zeolite to carry and slowly release sulfate," *Desalin. Water Treat.*, vol. 21, no. 1–3, pp. 73–78, 2010.
- [26] Z. Xue, Z. Li, J. Ma, X. Bai, Y. Kang, W. Hao, and R. Li, "Effective removal of Mg²⁺ and Ca²⁺ ions by mesoporous LTA zeolite," *Desalination*, vol. 341, pp. 10–18, 2014.
- [27] A. Aparicio Sanchez, J. Quintana Mendoza, and J. Henao Martines, "ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES Y SU RELACIÓN CON EL INTERCAMBIO IÓNICO EN LA ZEOLITA TIPO FAUJASITA NaX OBTENIDA A PARTIR DE ALUMINIO POST-CONSUMO Y SILICATO DERIVADO DE TAMO DE ARROZ Y DIATOMITA," universidad Industrial de santander, 2013.
- [28] A. Amaya Vesga, A. Aparicio Sanchez, J. Quintana Mendoza, and J. Henao Martines, "SÍNTESIS DE ZEOLITAS TIPO Na-P A PARTIR DE SÍLICE GEL POST-CONSUMO Y PAPEL ALUMINIO DE DESECHO COMERCIAL. ESTUDIO DE SU ACTIVIDAD COMO INTERCAMBIADOR IÓNICO Y FIJADOR DE AMONIO," Universidad Industrial de Santander, 2013.
- [29] S. C. Godinho Teixeira, L. Mathias, and M. C. Canela, "RECUPERAÇÃO DE SÍLICA-GEL UTILIZANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: UMA ALTERNATIVA SIMPLES E DE BAIXO CUSTO." [Online]. Available: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v26n6/a25v26n6.pdf>. [Accessed: 08-Nov-2015].
- [30] J. H. Quintana, A. P. Aparicio, L. K. Parra, J. A. Henao, and C. A. Ríos, "Estudio de Parámetros de Síntesis de las estructuras zeolíticas Linde Tipo A (LTA) y Faujasita (FAU) X a partir de aluminio post-consumo y diatomita, para la remoción de metales pesados." .
- [31] G. Busca, "The Surface Acidity and Basicity of Solid Oxides and Zeolites,"

Met. Oxides, pp. 247–318, 2005.

[32] I. E. Resins, “Ion Exchange,” pp. 1–4, 2014.

BIBLIOGRAFÍA

- A. Amaya Vesga, A. Aparicio Sanchez, J. Quintana Mendoza, and J. Henao Martines, “SÍNTESIS DE ZEOLITAS TIPO Na-P A PARTIR DE SÍLICE GEL POST-CONSUMO Y PAPEL ALUMINIO DE DESECHO COMERCIAL. ESTUDIO DE SU ACTIVIDAD COMO INTERCAMBIADOR IÓNICO Y FIJADOR DE AMONIO,” Universidad Industrial de Santander, 2013.
- A. Aparicio Sanchez, J. Quintana Mendoza, and J. Henao Martines, “ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES Y SU RELACIÓN CON EL INTERCAMBIO IÓNICO EN LA ZEOLITA TIPO FAUJASITA NaX OBTENIDA A PARTIR DE ALUMINIO POST-CONSUMO Y SILICATO DERIVADO DE TAMO DE ARROZ Y DIATOMITA,” universidad Industrial de santander, 2013.
- C. J. Rhodes, “Zeolites: physical aspects and environmental applications,” Annu. Reports Sect. “C” (Physical Chem., vol. 103, p. 287, 2007.
- D. Breck and W. Eversole, “Crystalline zeolites. I. The properties of a new synthetic zeolite, type A,” J. vol. 31, no. 1, pp. 5963–5972, 1956.
- D. Karadag, E. Akgul, S. Tok, F. Erturk, M. A. Kaya, and M. Turan, “Basic and Reactive Dye Removal Using Natural and Modified Zeolites,” pp. 2436–2441, 2007.
- D. W. Breck, “Crystalline molecular sieves,” J. Chem. Educ., vol. 41, no. 12, p. 678, 1964.
- E. M. Gusenius, A. Fredrick, and N. Rosen, “in Swedish Chemistry of Greatness Beginnings Cronstedt,” vol. 72, no. 4, pp. 476–485, 1970.
- G. Busca, “The Surface Acidity and Basicity of Solid Oxides and Zeolites,” Met. Oxides, pp. 247–318, 2005.
- G. Rodriguez and I. Rodriguez, “Eliminacion de metales toxicos mediante zeolitas naturales,” Univ. La Habana. Inst. Super. Min. Metal. Moa, Cuba., vol. 3, no. 2, pp. 225–230.
- G. T. Kokotailoa, C. A. Fyfe, Y. Fenga, H. Grondey, H. Gies, B. Marler, and D. E. Cox, “Powder X-ray Diffraction and Solid State NMR Techniques for Zeolite Structure Determination,” vol. 94, pp. 78–100, 1995.
- H. S. Sherry, “Ion Exchange,” 2003.
- I. BOSCH, Pedro. SCHIFTER, “LA ZEOLITA UNA PIEDRA QUE HIERVE.” [Online]. Available: <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/zeolita.htm>. [Accessed: 08-Oct-2015].
- I. E. Resins, “Ion Exchange,” pp. 1–4, 2014.
- J. H. Quintana, A. P. Aparicio, L. K. Parra, J. A. Henao, and C. A. Ríos, “Estudio de Parámetros de Síntesis de las estructuras zeolíticas Linde Tipo

A (LTA) y Faujasita (FAU) X a partir de aluminio post-consumo y diatomita, para la remoción de metales pesados.”

- J. Kugbe, N. Matsue, and T. Henmi, “Synthesis of Linde type A zeolite–goethite nanocomposite as an adsorbent for cationic and anionic pollutants,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 929–935, 2009.
- J. M. Gomez Martin, Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas. 2001.
- J. M. Thomas, O. Terasaki, P. L. Gai, and W. Zhou, “Structural Elucidation of Microporous and Mesoporous Catalysts and Molecular Sieves by High-Resolution Electron Microscopy,” pp. 583–594, 2001.
- M. Auerbach, “ZEOLITE SCIENCE AND.”
- M. Hadz, “Medical Applications of Zeolites,” 2003.
- N. Técnica, Normas Técnicas Colombianas. 2004.
- O. Corona, M. a. Hernandez, F. Hernandez, F. Rojas, R. Portillo, V. H. Lara, and F. M. Carlos, “Propiedades de adsorción en zeolitas con anillos de 8 miembros I. Microporosidad y superficie externa,” *Matéria*, vol. 14, pp. 918–931, 2009.
- P. a Lewis, “Colored Inorganic Pigments 32.1,” no. 77605, 2007, pp. 1–11.
- P. Kosobucki, M. Kruk, and B. Buszewski, “Immobilization of selected heavy metals in sewage sludge by natural zeolites,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 13, pp. 5972–5976, 2008.
- R. Barrer, “Brandsicherheit bei Einsatz von organischen Stoff en besonders Kunst- stoffen Brandschutz ausgerüstete Kunststoffe und Brandsicherheitliche Aspekte bei der Anwendung,” vol. 52, no. 4, p. 22251, 1978.
- R. F. Lobo, “Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites ´,” 2003.
- R. Fricke, H. Kosslick, G. Lischke, and M. Richter, “Incorporation of gallium into zeolites: syntheses, properties and catalytic application,” *Chem. Rev.*, vol. 100, pp. 2303–2405, 2000.
- Roque malherbe, “Crystalline and Ordered Nanoporous Materials 8.1,” in *Structure*, 2007, pp. 211–242.
- S. C. Godinho Teixeira, L. Mathias, and M. C. Canela, “RECUPERAÇÃO DE SÍLICA-GEL UTILIZANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: UMA ALTERNATIVA SIMPLES E DE BAIXO CUSTO.” [Online]. Available: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v26n6/a25v26n6.pdf>. [Accessed: 08-Nov-2015].
- W. Mozgawa, M. Król, and K. Barczyk, “FT-IR studies of zeolites from different structural groups,” *Chemik*, vol. 65, no. 7, pp. 671–674, 2011.
- W. Vermeiren and J.-P. Gilson, “Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry,” *Top. Catal.*, vol. 52, no. 9, pp. 1131–1161, 2009.

- Z. Li and Y. Zhang, "Use of surfactant-modified zeolite to carry and slowly release sulfate," *Desalin. Water Treat.*, vol. 21, no. 1–3, pp. 73–78, 2010.
- Z. Xue, Z. Li, J. Ma, X. Bai, Y. Kang, W. Hao, and R. Li, "Effective removal of Mg^{2+} and Ca^{2+} ions by mesoporous LTA zeolite," *Desalination*, vol. 341, pp. 10–18, 2014.

ANEXOS

Anexo A. Análisis Cualitativo de la Zeolita (Na-NH₄) tipo A intercambiada con Cobre a pH 10

En la figura 1 se identificaron 3 fases pertenecientes a hidróxidos de sulfato de cobre Pertenecientes a las fases precipitadas, las fases son especificadas en la tabla 1.

Tabla 1 Fases identificadas en el cualitativo de la zeolita (Na-NH₄) intercambiada con cobre

Material	Formula	PDF-2
Posnjakita	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})$	83-1410
Nakauriita	$\text{Cu}_8^{2+}(\text{SO}_4)_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 148 \text{H}_2\text{O}$	29-0538
Wroewolfeita	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	86-2318

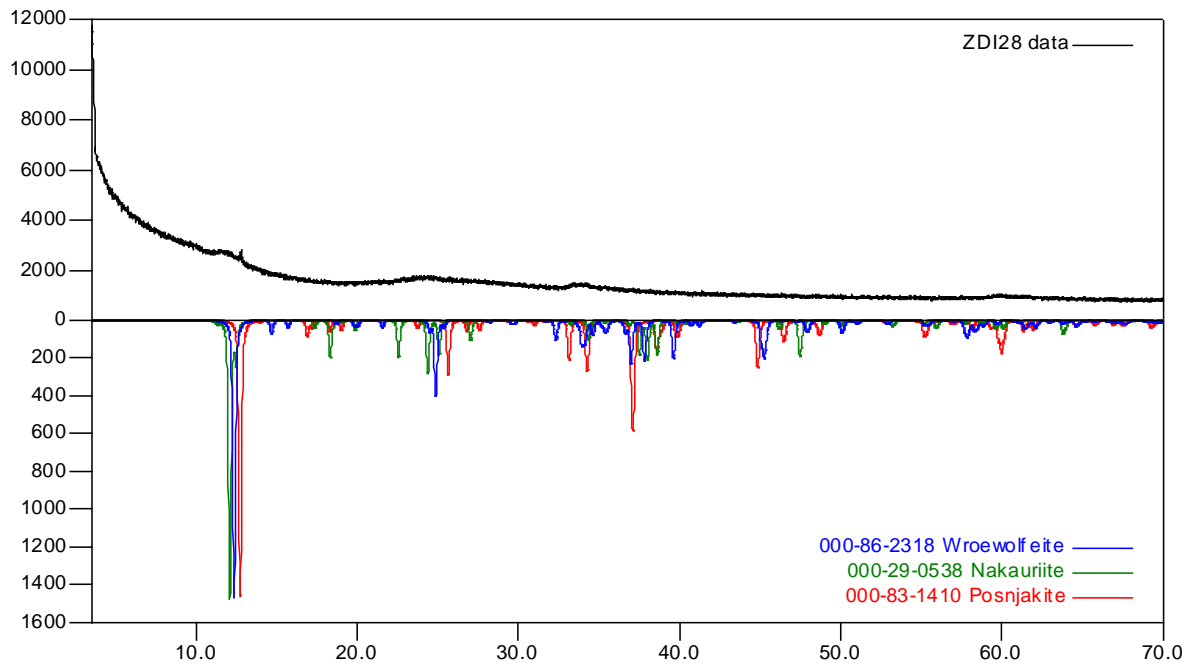


Figura 1. Análisis cualitativo del perfil de la zeolita (Na-NH₄) intercambiada con cobre

Anexo B. Análisis Cualitativo de la Zeolita Na tipo A intercambiada con Cobre a pH 10

En la figura 2 se identificaron 2 fases una perteneciente a un hidróxido de sulfato de cobre y otra referente a una fase a LTA intercambiada con cobre, las fases son especificadas en la tabla 2.

Tabla 2 Fases identificadas en el cualitativo de la zeolita Na intercambiada con cobre

Material	Formula	PDF-2
Posnjakita	$\text{Cu}_4 (\text{SO}_4) (\text{OH})_6 (\text{H}_2\text{O})$	83-1410
Zeolita LTA Cu	$\text{Cu}_{5.68} (\text{Al}_{12} \text{Si}_{12} \text{O}_{48})$	84-391

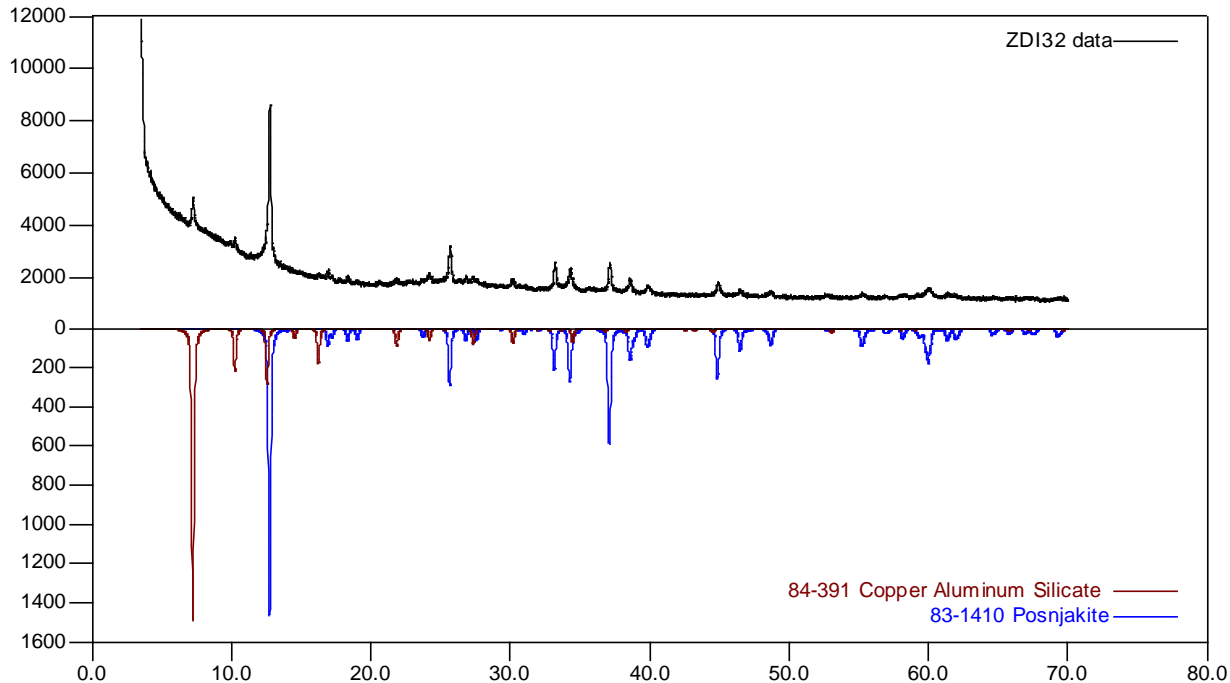


Ilustración 1 Análisis cualitativo del perfil de la zeolita intercambiada con cobre