

**SÍNTESIS DE ZEOLITA LTA A PARTIR DE TAMO DE ARROZ.  
CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN COMO SUAVIZANTE DE AGUAS  
RESIDUALES INDUSTRIALES**



**LINA ROCÍO AVENDAÑO CANTOR**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE FISCOQUÍMICA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ESTRUCTURAL (GIQUE)  
LABORATORIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X  
BUCARAMANGA**

**2011**

**SÍNTESIS DE ZEOLITA LTA A PARTIR DE TAMO DE ARROZ.  
CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN COMO SUAVIZANTE DE AGUAS  
RESIDUALES INDUSTRIALES**

**LINA ROCÍO AVENDAÑO CANTOR**

**Trabajo de grado para optar el título de  
Ingeniera Química**

**Director:**

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

**Codirector:**

**JOSÉ HERNANDO QUINTANA MENDOZA  
Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANER  
FACULTAD DE FISCOQUÍMICA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ESTRUCTURAL (GIQUE)  
LABORATORIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X  
BUCARAMANGA**

**2011**

## AGRADECIMIENTOS

*Al director José Antonio Henao Martínez PhD por su confianza y apoyo.*

*Al codirector José Hernando Quintana Mendoza, por ser un guía durante todo el proceso, su paciencia, apoyo, confianza y disposición.*

*Al laboratorio de Químico de Consultas Industriales por su colaboración.*

*A todos los integrantes del Grupo de Investigación de Química Estructural por su apoyo y colaboración.*

*A la Ingeniera Ligia Patricia Arenas por su colaboración.*

*A los Técnicos de la Escuela de Química por su colaboración.*

*A mis compañeros y amigos por su colaboración, apoyo, ánimo y amistad. Gracia por estar a mi lado en momentos difíciles.*

## DEDICATORIA

*A mi mamá.*

*Trato de luchar con los desafíos que la vida me presenta y aunque no siempre es fácil, hasta aquí lo he logrado, mucho tienes que ver tú en ello.*

## TABLA DE CONTENIDO

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>14</b>
<b>2. FUNDAMENTO TEÓRICO</b> .....	<b>15</b>
2.1 CASCARILLA DE ARROZ.....	15
2.2 ZEOLITAS .....	16
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>18</b>
3.1 CASCARILLA DE ARROZ.....	19
3.2 CARACTERIZACIÓN .....	19
3.2.1 Análisis Químico Elemental .....	19
3.2.2 Caracterización Cristalográfica.....	19
3.3 LIXIVIACIÓN.....	19
3.4 EXTRACCIÓN SILICATO DE SODIO .....	20
3.5 TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO LÁMINAS DE ALUMINIO.....	20
3.6 SÍNTESIS ZEOLITA LTA.....	21
3.6.1 Caracterización Cristalográfica.....	21
3.7 PRUEBAS DE INTERCAMBIO IÓNICO .....	22
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>23</b>
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL TAMO CALCINADO .....	23
4.1.1 Análisis Químico Elemental .....	23
4.2 LIXIVIACIÓN TAMO CALCINADO.....	24
4.3 EXTRACCIÓN SILICATO DE SODIO .....	24
4.4 TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO LÁMINAS DE ALUMINIO.....	25
4.5 SINTESIS ZEOLITA LTA.....	25
4.6 PRUEBAS DE INTERCAMBIO IÓNICO .....	27
<b>5. CONCLUSIONES</b> .....	<b>31</b>

<b>6. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>32</b>
<b>7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>33</b>
<b>8. ANEXOS.....</b>	<b>36</b>

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Composición mineral de ceniza de cascarilla de arroz en Colombia .....	16
<b>Tabla 2.</b> Concentración de las soluciones estándar usadas en las pruebas intercambio iónico. ....	22
<b>Tabla 3.</b> Composición Elemental del tamo calcinado.....	23
<b>Tabla 4.</b> Porcentajes de remoción de calcio y magnesio efectuado por 0,1g de zeolita sintetizada (4 horas de envejecimiento) de acuerdo al porcentaje de sitios activos atacados.....	27
<b>Tabla 5.</b> Porcentajes de remoción de calcio y magnesio efectuado por 0,1 zeolita sintetizada (4 horas de envejecimiento) en muestras acuosas residuales industriales .....	28
<b>Tabla 6.</b> Porcentajes de remoción iones de calcio y magnesio efectuado por 0,3 zeolita sintetizada (9 horas de envejecimiento) en un efluente industrial.....	29

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Diagrama de flujo del proceso de síntesis.....	18
<b>Figura 2.</b> Perfiles de Difracción en Rayos X para 4,6 y 9 horas de envejecimiento.....	26

## LISTA DE ANEXOS

<b>Anexo A.</b> Imágenes Microscopia Electrónica De Barrido.....	35
<b>Anexo B.</b> Protocolo de Síntesis Zeolita Tipo LTA Propuesto por la IZA.....	36
<b>Anexo C.</b> Equipos y Reactivos Usados en el Desarrollo Experimental del Proyecto de Grado.....	38
<b>Anexo D.</b> Perfiles de Difracción en Rayos X.....	39

## RESUMEN

**TÍTULO:** SÍNTESIS DE ZEOLITA LTA A PARTIR DE TAMO DE ARROZ. CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN COMO SUAVIZANTE EN AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES.

**AUTOR:** AVENDAÑO CANTOR, Lina Rocío<sup>1</sup>

**PALABRAS CLAVES:** Tamo de Arroz, Zeolita LTA, Detergentes, Difracción en Rayos X

La industria arrocera en Colombia genera altos volúmenes de residuo (cascarilla de arroz) por hectárea sembrada. Generalmente la cascarilla de arroz es incinerada con el fin de reducir su volumen y posteriormente descartadas sus cenizas sin ningún aprovechamiento posterior. Gracias a las características físicas y químicas de las cenizas del tamo de arroz y estudios realizados en su composición, presenta un 93,85% de Óxido de Silicio, haciendo de este un residuo aprovechable como fuente alternativa de sílice, para la síntesis de aluminosilicatos como la producción de zeolitas.

En la presente investigación se sintetizó la zeolita LTA por el método reportado por la IZA (International Zeolite Association), empleando como precursores silicato de sodio extraído del tamo calcinado y aluminato de sodio obtenido gracias al tratamiento de aluminio post-consumo. El material zeolítico sintetizado a diferentes tiempos de envejecimiento, se sometió a pruebas sintéticas de remoción de iones de calcio y magnesio, evaluadas de acuerdo al porcentaje de sitios activos ocupados en la zeolita. En pruebas de ablandamiento de aguas residuales industriales se obtuvo cerca de un 90% de efectividad, esto debido a la alta capacidad de intercambio iónico del material sintetizado con iones causantes de la dureza (Ca y Mg). Para caracterizar el material de partida y los productos sintetizados se emplearon las técnicas analíticas de Difracción y Fluorescencia de Rayos-X (DRX y FRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Se confirma la síntesis de aluminosilicatos a partir de residuos agroindustriales y post-consumo como una alternativa de suavizante de aguas residuales industriales.

---

<sup>1\*\*</sup>Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Director: HENAO MARTÍNEZ José Antonio, Codirector: QUINTANA MENDOZA José Hernando.

## ABSTRACT

**TITLE:** SYNTHESIS OF ZEOLITE TYPE LTA FROM THE RICE HUSK. CHARACTERIZATION Y APPLICATION A TENSO ACTIVOS IN WASTEWATER, INDUSTRIAL WATER AND BY BOILER<sup>2</sup>

**AUTOR:** AVENDAÑO CANTOR, Lina Rocío<sup>3</sup>

**PALABRAS CLAVES:** Rice husk, Zeolite, X-ray diffraction

The rice industry in Colombia generates high volumes of waste (rice husk) per hectare. Usually the rice husk is burned to reduce its volume and then discarded the ashes without any further use. Thanks to the physical and chemical properties of rice chaff ash and studies in composition, has a 93, 85% silicon oxide, making it usable waste as an alternative source of silica for the synthesis of aluminosilicates as the production of zeolites.

In the present investigation LTA zeolite was synthesized by the method reported by the IZA (International Zeolite Association), using sodium silicate as a precursor extracted from the chaff calcined sodium aluminate obtained by the treatment of post-consumer aluminum. The zeolitic material synthesized at different aging times, was tested synthetic removal of calcium and magnesium ions, evaluated according to the percentage of active sites occupied in the zeolite. In tests of softening industrial wastewater was about 90% effective, this due to the high ion exchange capacity of synthesized material causing the hardness ions (Ca and Mg). To characterize the starting material and synthesized products were used analytical techniques for diffraction and X-ray Fluorescence (XRD and XRF) and Scanning Electron Microscopy (SEM).

It confirms the synthesis of aluminosilicates from agro-industrial waste and post-consumption smoothing as an alternative to industrial wastewater.

---

<sup>2</sup>\*Grade Project

<sup>3</sup>\*\*Physicochemical Faculty of Engineering, School of Chemical Engineering, Director: HENAO MARTÍNEZ José Antonio, Co-director: QUINTANA MENDOZA José Hernando.

## 1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento poblacional, industrial y tecnológico de las últimas décadas ha marcado un avance significativo en la historia del hombre. A la par a estos avances se ha generado un aumento en los residuos industriales, los cuales al no ser manipulados de forma idónea, representan una amenaza sobre el impacto ambiental, afectando el aire, suelos y efluentes naturales.

Los métodos de purificación del agua potable empleados en la actualidad se encuentran enmarcados en básicamente dos procedimientos, la desmineralización y el ablandamiento químico. El primero, no es un tratamiento específico para la eliminación de la dureza, sin embargo se reduce considerablemente el contenido de calcio y magnesio. El segundo método, lleva a cabo la transformación de los iones causantes de la dureza en compuestos insolubles, los cuales son separados posteriormente por procesos físicos convencionales como la decantación y filtración. Este último método es reconocido como el mejor proceso para garantizar la calidad del agua, aunque también sus costos económicos son significativamente elevados.

Colombia, en el continente americano ocupa el tercer puesto y a nivel mundial el puesto 21 en la producción de arroz, implícitamente en estas grandes volúmenes, se genera residuos, como la cascarilla de arroz, la cual gracias a estudios fisicoquímicos realizados hoy en día es reconocida por su significativa proporción de sílice en su composición.

En este trabajo se reporta la síntesis de la zeolita LTA a partir de cascarilla de arroz calcinada y datos experimentales sobre pruebas posteriores de intercambio iónico de calcio y magnesio con aguas residuales industriales, exploraciones gracias a las cuales es posible plantear el material zeolítico como un suavizante de efluentes contaminados, mitigando los problemas

ambientales y a la vez cumpliendo con los requerimientos de carácter tecnológico, económico y toxicológico establecidos.

## **2. FUNDAMENTO TEÓRICO**

### **2.1 CASCARILLA DE ARROZ**

La cascarilla de arroz constituye aproximadamente un 20% en peso del grano germinado y es separado durante el proceso de pilado generando altos volúmenes de residuos en los lugares donde se cultiva y procesa la planta de arroz [1]. Habitualmente este desecho agroindustrial es incinerado con la finalidad de reducir su volumen y posteriormente descartadas sus cenizas sin ningún aprovechamiento posterior.

De acuerdo a estudios cinéticos de la combustión de la cascarilla de arroz, es posible establecer que en intervalos de temperatura entre 200 y 300°C las partículas presentan una considerable pérdida de masa correspondiente a la liberación y combustión de los compuestos volátiles. Entre 300 y 530°C se produce la combustión sin observarse cambios significativos en la pérdida de peso del material. Con el aumento de la temperatura de ignición, el contenido de CO<sub>2</sub> decrece, incrementando por lo tanto los valores de H<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub> que se encuentran en los compuestos volátiles [2].

Al realizarse el proceso de incineración en la cascarilla de arroz, la sílice es el porcentaje más relevante en la composición química, este no sufre disociación al quemarse por lo tanto se presenta una combustión difícil, continua y completa.

En la Tabla 1 se presentan los porcentajes de composición de la cascarilla de arroz en Colombia.

**Tabla 1.** Composición mineral de ceniza de cascarilla de arroz en Colombia

<b>Elemento</b>	<b>Composición</b>
Oxido de Potasio (K <sub>2</sub> O)	1,1
Oxido de Sodio (Na <sub>2</sub> O)	0,78
Oxido de Calcio (CaO)	0,25
Oxido de Magnesio (MgO)	0,23
Sulfatos (SO <sub>4</sub> )	1,13
Sílice (SiO <sub>2</sub> )	96,51
Total	100,00

**Fuente:** VALVERDE A., SARRIA B., MONTE AGUDO J.,[2]

La ceniza que se obtiene luego de la calcinación de la cascarilla de arroz tiene un alto contenido de óxidos de sílice, entre un 74,67% y 91,42% [2].

## 2.2 ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos con disposición cristalina, presentan orificios en forma de canales los cuales se encuentran ocupados por iones de gran tamaño y moléculas de agua con libertad de movimiento, permitiendo el intercambio iónico y la deshidratación reversible manteniendo intacta la estructura zeolítica, la cual consiste en una red tridimensional de tetraedros de silicio  $[SiO_4]^{-4}$  y de aluminio  $[AlO_4]^{-5}$ ,

Los diferentes tipos de zeolitas existentes varían en la coordinación de los tetraedros al igual que la relación silicio/aluminio (Si/Al), la cual interviene directamente sobre la afinidad del material con la molécula de agua, en donde al incrementarse la relación Si/Al aumenta el grado de hidrofobicidad [3]. Los cationes de Si<sup>4+</sup> son reemplazados isomórficamente por cationes de Al<sup>3+</sup>, generando así una carga negativa por cada aluminio incluido en la estructura

tetraédrica. La neutralización de las cargas negativas residuales se logra por la presencia de los iones intercambiables  $\text{Na}^+$  presentes en crudo de reacción.

Los iones  $\text{Na}^+$  son fácilmente intercambiables por otros cationes que pueden ser orgánicos o inorgánicos, sin alterar la estructura cristalina del material zeolítico [4].

A nivel industrial las zeolitas son utilizadas principalmente como intercambiadores iónicos, tamices moleculares, adsorbentes y catalizadores, entre otros [5, 6]. Esta propiedad es utilizada en la presente investigación para ablandamiento de aguas industriales duras.

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

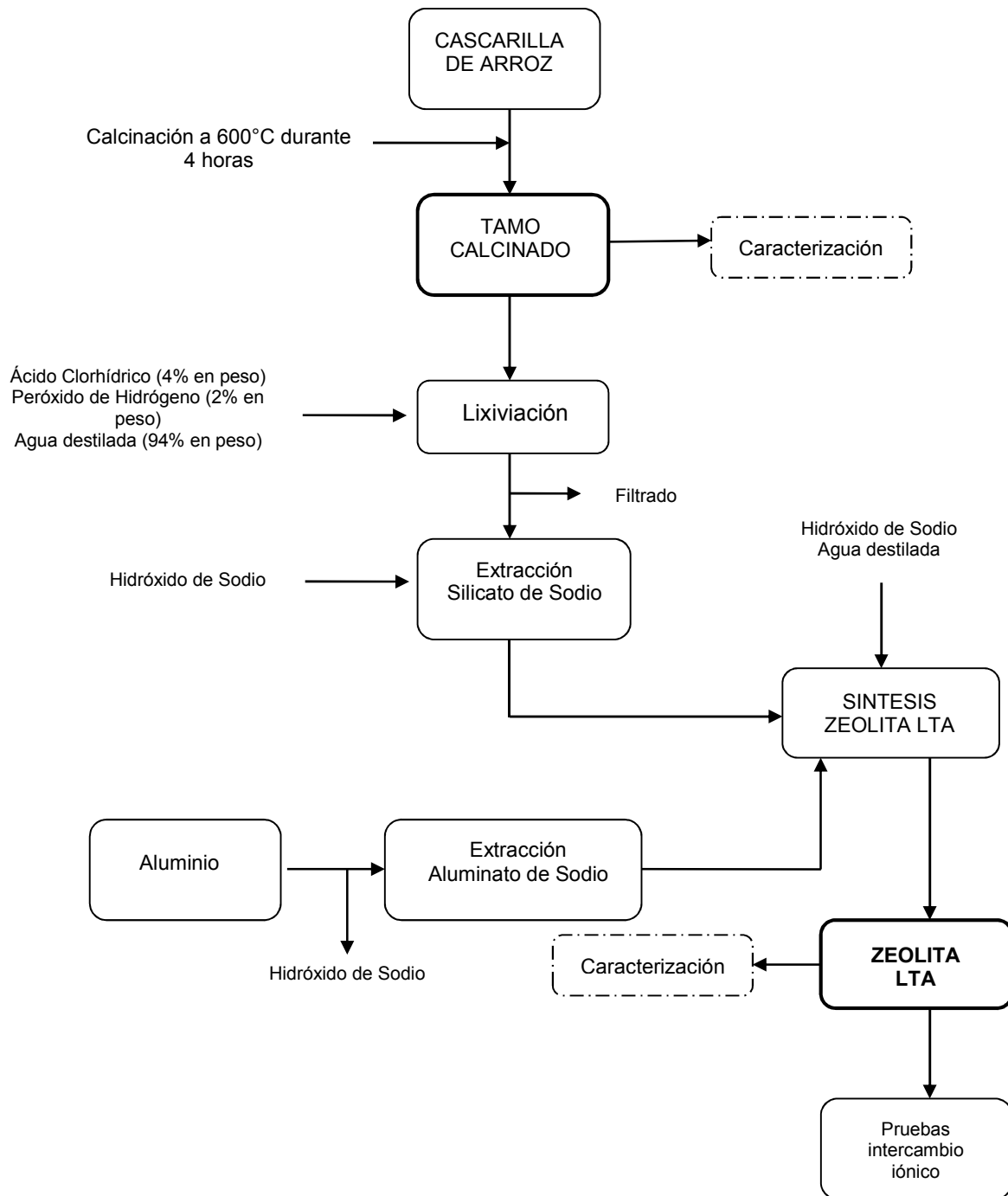


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de síntesis

### **3.1 CASCARILLA DE ARROZ**

La cascarilla de arroz fue suministrada por una empresa arrocera de Santander, la cual luego de recolectada, fue calcinada y en una mufla a 600°C por un periodo de 4 horas. Culminado el tiempo de calcinación se procedió a molturar en un mortero de ágata y posteriormente se tamizó en una malla 400 mesh con el fin de homogenizar y aumentar la superficie de contacto de la muestra. Anexo A

### **3.2 CARACTERIZACIÓN**

#### **3.2.1 Análisis Químico Elemental**

Por medio de la técnica espectroscópica de fluorescencia en rayos x (FRX) se determinó la composición elemental expresada en porcentaje en peso de la muestra estudio. Se empleó un espectrofotómetro de fluorescencia de rayos X de Energía Dispersiva marca SHIMADZU modelo EDX-800HS, ubicado en las instalaciones de la joyería CDPJ.

#### **3.2.2 Caracterización Cristalográfica**

Con el fin de cuantificar y determinar las fases cristalinas y amorfas que se encuentran en la muestra estudio de tamo calcinado, fue usada la técnica de difracción en rayos X (DRX), empleándose un difractómetro de polvo marca SIEMENS modelo D500 ubicado en el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

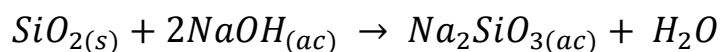
### **3.3 LIXIVIACIÓN**

A 3 gramos de tamo calcinado se le realizaron un pre-tratamiento de lixiviación con una solución de Peróxido de Hidrógeno en 4% en peso, ácido clorhídrico en 2% en peso y agua destilada 94% en peso. El proceso fue efectuado en una autoclave de teflón, a 90 ° C, 750 rpm por un periodo de 3 horas [23].

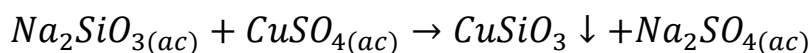
En el Anexo C se presentan reactivos necesarios para el desarrollo experimental de la investigación

### 3.4 EXTRACCIÓN SILICATO DE SODIO

El proceso de extracción del silicio del tamo calcinado en forma de silicato de sodio, fue llevado a cabo en autoclaves de teflón en una relación de 2 gramos de Tamo calcinado/10 ml de NaOH 3M a una temperatura de 90°C, 750 rpm por un periodo de reacción de 3 horas. La relación estequiométrica empleada se basó en la reacción:



Para determinar la concentración de silicato de sodio presente en la extracción anterior se calculó de la densidad por método gravimétrico [8]. Posteriormente se pesó una gota de la solución de silicato de sodio la cual fue neutralizada con solución de ácido clorhídrico. A continuación se agregó gota a gota una solución de sulfato de cobre 0,125 M hasta que se observó un detenimiento en la formación de precipitado azul. Se filtró y seco a una temperatura de 90°C. Se pesó el resultante con el fin de determinar la cantidad de silicato de cobre formado. De acuerdo a la relación estequiométrica de la siguiente reacción se determinó la concentración del silicato de sodio formado:

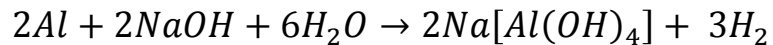


### 3.5 TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO LÁMINAS DE ALUMINIO

Teniendo en cuenta el total de silicato de sodio extraído se estableció la cantidad de aluminio necesaria para garantizar la relación molar 1:1 Si/Al.

Láminas de papel aluminio comercial fueron molidas en una máquina de moler tradicional con la finalidad de reducir el tamaño de partícula, una vez obtenido

el polvo se tamizó por diferentes tamaños de malla en una criba, obteniendo como menor tamaño de partícula aquella tamizada en malla de 70 mesh. Posteriormente se sometió el aluminio a un tratamiento con solución de Hidróxido de Sodio a una temperatura de 90°C. Teniendo en cuenta el volumen de hidrógeno liberado y la siguiente reacción, fue posible establecer la cantidad de Aluminato de sodio obtenido.



### 3.6 SÍNTESIS ZEOLITA LTA

De acuerdo con el protocolo de síntesis de la zeolita LTA propuesto por IZA en el manual *Verified Syntheses of Zeolitic Materials* (Anexo B), se mezclaron los productos obtenidos en la extracción de silicato de sodio y el tratamiento hidrotérmico de las láminas de aluminato. La unión de estos dos productos intermedios da como resultado la formación de un gel, el cual fue introducido en autoclaves de teflón y dejado en envejecimiento durante 4, 6 y 9 horas a una temperatura de 90°C y agitación a 750 rpm.

El resultante fue filtrado y lavado con agua desionizada hasta obtener un pH neutro. El residuo del filtrado se secó en una plancha de calentamiento a 90°C hasta obtener un polvo blanquecino el cual es la zeolita LTA esperada.

#### 3.6.1 Caracterización Cristalográfica

Con el fin de cuantificar y determinar las fases cristalinas formadas, fué usada la técnica de difracción en rayos X (DRX) en cada una de las síntesis del material zeolítico.

### 3.7 PRUEBAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Las soluciones estándar fueron preparadas a diferente concentración a partir de cloruro de magnesio y cloruro de calcio como es mostrado en la Tabla 2. A un volumen de 25 ml se adicionaron 0,1 gramos de zeolita tipo LTA y se mantuvo en intensa agitación durante un periodo de 30 minutos. El análisis de intercambio iónico se efectuó en un espectrofotómetro de absorción atómica marca PERKIN ELMER 372 ubicado en la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

**Tabla 2.** Concentración de las soluciones estándar usadas en las pruebas intercambio iónico.

SAL	CONCENTRACIÓN [ppm]		
	100%	50%	10 %
MgCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	324,15	250,86	42,10
CaCl <sub>2</sub>	360,20	141,24	31,75

De acuerdo al porcentaje de sitios activos en la zeolita (100, 50 y 10%) se determinó la capacidad de intercambio iónico, esto con respecto al porcentaje de remoción el cual fue calculado así:

$$\% \text{ Remoción} = \frac{\text{Concentración inicial} - \text{Concentración final}}{\text{Concentración inicial}} \times 100$$

Con la finalidad de establecer la capacidad de remoción de iones de calcio y magnesio de la zeolita LTA sintetizada, se llevaron a cabo pruebas sobre aguas residuales industriales suministradas por el Instituto de Aguas Industriales de la División de Investigaciones Científicas de la Universidad Industrial de Santander

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 CARACTERIZACIÓN DEL TAMO CALCINADO

#### 4.1.1 Análisis Químico Elemental

Para determinar la composición elemental del tamo calcinado, se empleó la técnica espectroscópica de fluorescencia en rayos x (FRX), los resultados de la medición arrojan porcentajes en peso de los diferentes elementos que se encuentran en la muestra estudio. Los resultados obtenidos de la medición se presentan en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Composición Elemental del tamo calcinado

ELEMENTO	%
SiO <sub>2</sub>	93,852
K <sub>2</sub> O	2,201
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,096
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,823
CaO	0,789
SO <sub>3</sub>	0,497
MgO	0,214
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,213
MnO	0,167
ZnO	0,101
CuO	0,012
TiO <sub>2</sub>	0,011
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,011
NiO	0,004
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,004
Rb <sub>2</sub> O	0,002
SrO	0,001
Kr	0,001

Como análisis de estos resultados es posible inferir que el compuesto presente en mayor proporción en la muestra es el óxido de silicio, seguido por el óxido de potasio, encontrándose en un 93,852% y 2,201% en peso respectivamente. Se evidencia la presencia de otros elementos como lo son el titanio, magnesio, manganeso, potasio, hierro y cobre entre otros, posibles causantes de interferencias en el proceso de síntesis de la zeolita.

Gracias a la significativa proporción del contenido de sílice en la muestra, hace de la ceniza de la cascarilla de arroz una sustancial fuente de silicio para la síntesis de aluminosilicatos como la producción de zeolitas

#### **4.2 LIXIVIACIÓN TAMO CALCINADO**

El Óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de potasio, óxido sódico y sulfatos son algunas de las impurezas presentes en la ceniza de la cascarilla de arroz calcinada [1]. Este tipo de compuestos pueden crear interferencias, un bajo rendimiento en el proceso de extracción de sílice y posteriormente una reducción de la capacidad de intercambio iónico. Gracias al tratamiento con Peróxido de Hidrógeno, Ácido Clorhídrico y Agua destilada realizada al tamo calcinado, fue posible mitigar estas posibles consecuencias, aumentando así la pureza del extracto de sílice obtenido.

#### **4.3 EXTRACCIÓN SILICATO DE SODIO**

En pruebas realizadas inicialmente para la extracción de silicato de sodio sin ningún tratamiento previo sobre el tamo calcinado, los resultados demostraban la presencia de altas cantidades de impurezas las cuales en tratamientos posteriores generarían interferencias en la obtención de la zeolita tipo LTA.

El tratamiento de lixiviación realizado al tamo calcinado, evidenció un incremento en el rendimiento y la pureza del silicato de sodio obtenido, ya que a partir de 3 gramos de tamo calcinado y 22 ml de solución NaOH 3M, fueron obtenidos 18 ml de solución, la cual presento una densidad de 1,28 g/ml, apariencia viscosa y un color amarillo crema.

El contenido de SiO<sub>2</sub> fue determinado por el método de titulación gravimétrica [7, 8,17]. La reacción del silicato de sodio con la solución de sulfato de cobre, dio lugar a la formación de silicato de cobre, el cual al ser insoluble en agua, precipita permitiendo su recuperación. Este procedimiento permitió la cuantificación del silicato de sodio en solución, lo cual es una ventaja, debido a la dificultad de obtenerlo seco, ya que es muy higroscópico e inestable a bajas temperaturas.

#### **4.4 TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO LÁMINAS DE ALUMINIO**

El aluminio molido en la maquina convencional fue pasado por criba vibratoria, tomando el menor tamaño de partícula logrado, 70 mesh. Gracias a este procedimiento se mejoró significativamente el área de contacto, lo cual se vio reflejado en la reacción, obteniéndose una mayor conversión de aluminio a aluminato.

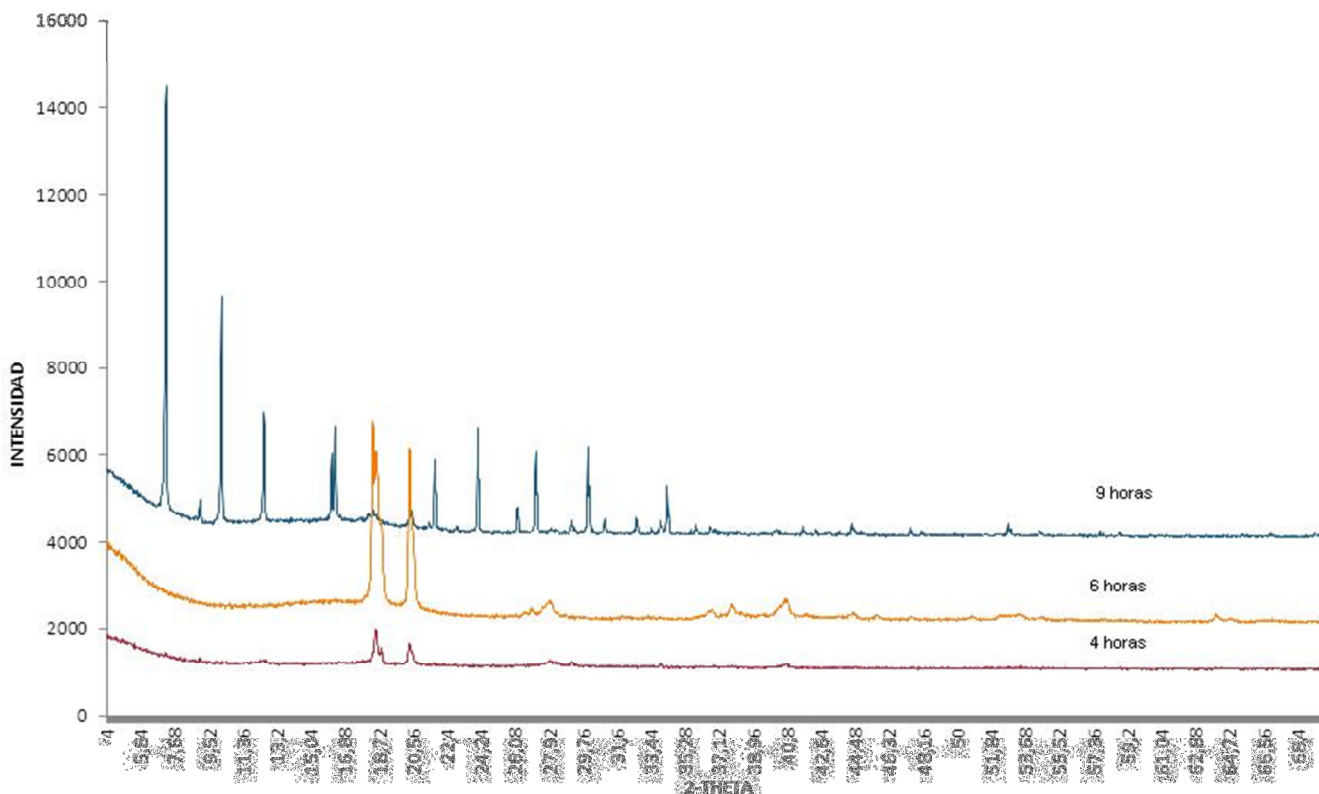
El producto de la reacción de extracción de aluminato de sodio se mantuvo a una temperatura de 90°C y agitación magnética permanente, hasta la adición del silicato de sodio para la posterior formación del gel en síntesis de la zeolita LTA, esto con el fin de disminuir la precipitación de hidróxidos de aluminio.

#### **4.5 SINTESIS ZEOLITA LTA**

El perfil de difracción de rayos X mostrado en la Figura 2, indica la presencia de la fase cristalina de la zeolita LTA, para la el gel de reacción envejecido por 9 horas en autoclave, la cual confirma que la zeolita LTA, se logró sintetizar a partir de silicato de sodio extraído del tamo de arroz calcinado y aluminio post-consumo tratado con solución alcalina, aplicando el protocolo de la IZA, la fase cristalina obtenida tiene una relación molar de 1:1 de Si/Al , con una formula condensada de Na<sub>12</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>]\*27 H<sub>2</sub>O.

Por otro lado, los materiales envejecidos por 4 y 6 horas, no muestran la fase cristalina de la Zeolita LTA, debido a que el cristalito no adquirió el tamaño necesario para ser reconocido por la técnica de caracterización estructural de Difracción en rayos X. Su formación aún está en proceso, la cual explicaría la presencia de la fase cristalina de hidróxido de aluminio.

**Figura 2.** Perfiles de Difracción en Rayos X para 4,6 y 9 horas de envejecimiento.



En el anexo D se encuentra cada uno de los perfiles de Difracción por rayos X para cada uno de los periodos de envejecimiento y el perfil comparativo de la Zeolita LTA de 9 horas de envejecimiento con el perfil reportado en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

#### 4.6 PRUEBAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

La variación de la capacidad de intercambio iónico de la zeolita sintetizada fue determinada de acuerdo al porcentaje de remoción de iones de calcio y magnesio en solución.

Inicialmente se tomó la material sintético envejecido por 4 horas, basados en los sitios activos de la zeolita (cargas negativas generados por la presencia de aluminio en la zeolita, una por cada catión  $Al^{3+}$ ), se agregó 0.1g de la zeolitas y 25mL de la solución con el catión intercambiable ( $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ ), obteniendo los resultados descritos en la Tabla 4

**Tabla 4.** Porcentajes de remoción de calcio y magnesio efectuado por 0,1g de zeolita sintetizada (4 horas de envejecimiento) de acuerdo al porcentaje de sitios activos atacados.

Tipo de Ión	% sitios activos	Concentración inicial [ppm]	Concentración final [ppm]	Remoción [%]
$Ca^{+2}$	10	31,75	0	100
	50	141,24	0	100
	100	360,2	24,45	93,29
$Mg^{+2}$	10	46,10	3,83	91,69
	50	250,86	53,65	78,61
	100	324,15	81,85	74,74

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 4, se confirma la presencia de zeolita en el material envejecido por 4 horas, ya que, de lo contrario no hubiera obtenido intercambio iónico. Esto fortalece lo expuesto en la discusión de los perfiles de difracción de rayos X, ya que aunque no se evidenciaba la fase cristalina de la zeolita, esto no indica que no se hubiera formado el material, aunque no se puede afirmar que la zeolita sintetizada sea la LTA para este

caso, es claro que la cantidad de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  intercambiado por el material indican una relación de Si/Al cercana a uno, que es la de la LTA.

En las pruebas realizadas se reporta una alta capacidad de la zeolita sintetizada para la remoción de iones de calcio y magnesio, obteniéndose valores superiores a 74% y al 93% en las pruebas realizadas con las soluciones de magnesio y calcio respectivamente. Por lo tanto, se procedió a realizar pruebas con aguas residuales industriales obteniendo los resultados reportados en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Porcentajes de remoción de calcio y magnesio efectuado por 0,1 zeolita sintetizada (4 horas de envejecimiento) en muestras acuosas residuales industriales

<b>Tipo de Agua</b>	<b>Concentración inicial [ppm]</b>	<b>Concentración final [ppm]</b>	<b>Remoción [%]</b>
Muestra 1	128,7	45,4	64,72
Muestra 2	174,2	121,2	30,42

En los experimentos realizados se logró una remoción significativa de la dureza de las muestras acuosas empleando un tiempo de contacto de 30 minutos con 0,1g de material zeolítico, demostrando su gran potencial como suavizante. En la muestra 2 se observa una drástica disminución del porcentaje de remoción de iones, lo cual probablemente sea debido a la saturación del material.

Debido a la no formación del tamaño deseado de las fases cristalinas de la zeolita LTA y a la presencia de la fase cristalina de hidróxido de aluminio en el material envejecido a 4 y 6 horas, se realizaron estudios de intercambio iónico con el material envejecido por 9 horas, que tiene mayor cristalinidad y solo presenta como fase cristalina de la zeolita LTA. A muestras de aguas con alto contenido de dureza, suministradas por el Laboratorio Químico de Consultas Industriales,

Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander. Los ensayos se realizaron basados en la relación estequiométrica; por cada dos cationes de aluminio en la estructura de la zeolita, se puede intercambiar un catión de calcio o magnesio, esto con el fin de someter el material sintetizado al máximo grado de saturación posible y así conocer su mayor capacidad de intercambio. Los resultados se presentan en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Porcentajes de remoción iones de calcio y magnesio efectuado por 0,3 zeolita sintetizada (9 horas de envejecimiento) en un efluente industrial.

<b>Tipo de Agua</b>	<b>Concentración inicial [ppm]</b>	<b>Concentración final [ppm]</b>	<b>Remoción [%]</b>
Muestra 3	1257,4	128,7	89,76

Los datos reportados en trabajos previos del grupo de investigación [23] enuncian, como tiempo de envejecimiento óptimo para la formación del tamaño de los cristales de la zeolita tipo LTA un periodo inferior al necesario en la síntesis con tamo calcinado, ya que al ser prolongado el tiempo de envejecimiento con otras fuentes de silicio como la diatomita da lugar a la formación de fases zeolíticas diferentes a la LTA.

Dentro del marco ambiental Colombiano para el agua potable, el decreto 475 de 1998, artículo 8 hace referencia a los criterios organolépticos y físicos de las sustancias que deben ser removidas en las plantas de tratamiento, encontrando que la dureza total admisible es de 160 mg/ L expresada como CaCO<sub>3</sub> [24].

En el ensayo realizado se logró un porcentaje de remoción cercano al 90% de la dureza total, en tan solo 30 minutos de contacto de la muestra acuosa suministrada con la zeolita, demostrando una vez más su destacado potencial

como suavizador de efluentes, planteando su posible aplicación para el tratamiento de aguas [21].

## 5. CONCLUSIONES

- ✓ Se sintetizó la zeolita LTA a partir de silicato de sodio extraído del tamo de arroz calcinado y aluminio post-consumo, como única fase cristalina después de 9 horas de envejecimiento a 90°C y 750rpm, en un autoclave de teflón, empleando el protocolo de IZA.
- ✓ La zeolita LTA sintetizada presenta un alto porcentaje de intercambio iónico, alrededor del 90% para muestras sintéticas y reales, bajo el máximo nivel de saturación, lo cual la convierte en una buena alternativa para el ablandamiento de muestras de agua duras.
- ✓ De acuerdo a los resultados de intercambio iónico para los materiales envejecidos a 4 y 6 horas, se puede concluir que aunque el perfil de difracción de rayos X, no muestra la fase cristalina de la Zeolita, ella si está presente, pero con un tamaño de partícula más pequeño que el óptimo para ser detectado por DRX.

## **6. RECOMENDACIONES**

Iniciar estudios de planta piloto para la aplicación de las zeolitas en el ablandamiento de aguas y su tratamiento en general, ya que por su alta capacidad de intercambio iónico, se convierte en un material de gran importancia en este campo.

Llevar a cabo estudios complementarios en la metodología de síntesis de la zeolita LTA, reduciendo el tiempo de envejecimiento necesario para la formación del material zeolítico, mitigando el valor agregado de los costos energéticos y económicos.

Analizar otras posibles causas de la necesidad un mayor tiempo de envejecimiento para la formación del tamaño necesario de las fases cristalinas de la zeolita tipo LTA con tamo calcinado como material de partida.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. AHUMADA L.M., RODRÍGUEZ PÁEZ J.E., Uso del SiO<sub>2</sub> obtenido de la cascarilla de arroz en la síntesis de silicatos de calcio. Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Vol 30.pp581-594.
- [2]. VALVERDE A., SARRIA B., MONTEAGUDO J., Análisis comparativo de las características fisicoquímicas de la cascarilla de arroz. Universidad Tecnológica de Pereira. 2007. No 37, pp 255-260.
- [3]. HERANCE José., Reactivos ocluidos en aluminosilicatos: Reactividad y comportamiento en óptica no lineal. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. España 2005.
- [4]. MEDRANO Bertha, GONZALES Richard, MALDONADO Edwin., Intercambio iónico y aplicaciones en el tratamiento de aguas. Universidad mayor de San Simón. Facultad de ciencias y tecnología. Ecuador 2006.
- [5]. Sánchez E. Aprovechamiento del catalizador usado en F.C.C. de refinerías. Tesis Doctoral. Escuela superior de tecnología y ciencias experimentales. Universitat Jaume I de Castelló. Departamento de Ingeniería Química, 1994.
- [6].ROMERO G. Rafael E., Detergentes con o sin fosfatos. Técnica Industrial. No 263, pp 36-39.
- [7]. PRODUCTOS QUÍMICOS SYDNEY 2000. Hoja técnica del silicato de sodio.
- [8]. OSPINA G. Gustavo A., GARCÍA DE OSSA John J., Gravimetría y Volumetría: Fundamentación Experimental en Química Analítica. Primera edición. 2010
- [9]. SOCIEDAD CHILENA DE QUIMICA. Volumen 1-6. 2008.
- [10]. RIOS R. Carlos. A., CRAIG D. Williams., CASTELLANOS A. Oscar., Synthesis of zeolite LTA from thermally treated kaolinite. 2010.

[11] KUGBE Joseph, MATSUE Naoto, HENMI Teruo, Synthesis of Linde type A zeolite-goethite nanocomposite as an adsorbent for cationic and anionic pollutants.

[12] MOHAMMADI Toraj and AFSHIN Pak, Separation of wáter/etanol mixtures using zeolite A membranes. Research Lab for separation Processes Faculty of Chemical Engineering. Iran University of Science and Technology.

[13]. RAKOCZY Rainer A., TRAAyvonne. Nanocrystalline zeolite A: synthesis, ion Exchange and dealumination. Institute of Chemical Technology. University of Stuttgart. 2003

[14].Detergentes con bajo contenido en Fosfato. Universidad del País Vasco., [www.sc.ehu.es/iawfemaf/archivos/materia/industrial/libro-15a.pdf](http://www.sc.ehu.es/iawfemaf/archivos/materia/industrial/libro-15a.pdf)

[15].MANRIQUE Eduardo, Tenso activos y Auxiliares. Artisam SRL.

[16].OLGÍN G. María T., Zeolitas: Características y propiedades., Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares., Departamento de Química, A.P. 18-1027, Col.

[17].VALENZUELA G. Jorge A., Antecedentes. En: Identificación potenciométrica de las especies químicas responsables de la formación de CdS sintetizado por baño químico de dos diferentes formulaciones químicas.

[18].CORONA Leobardo, HERNÁNDEZ Miguel A., CAMPOS R. Eduardo, ASOMOZA Maximiliano, LARA Victor, ROJAS Fernando. Síntesis, Área externa y Evaluación de la microporosidad en zeolita tipo A (LTA) intercambiada con sales químicas inorgánicas. Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla.

[19] OLGUÍN G. María T., Intercambiadores iónicos y adsorbentes de interés en procesos nucleares y ambientales. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares al avance de la Ciencia y la Tecnología en México. 2010.

[20].GUTIERREZ Jorge, MUNGUÍA G. Luis, TARRADELLAS Joseph, Estudio de Residuos Industriales en Tegucigalpa. Centro de Estudios y Control de Contaminantes. Tegucigalpa.1996

[21].WIDIASTUTI Nurul, WU Hongwei, ANG Ming, ZHANG Dong-Ke. The Potential Application of natural zeolite for grey water treatment. Centre for Fuels and Energy and Department of Chemical Engineering, Curtin University of Technology, 2008, pp271-280.

[22]. ESPIGARES GARCÍA M, PÉREZ LÓPEZ J.A., Precipitación Química Ablandamiento del Agua. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua. Universidad de Salamanca.

[23]. PARRA GUZMÁN, Leidy Katherine.Síntesis de Zeolita tipo LTA a partir de Diatomita. Caracterización y Aplicación en la remediación de Efluentes Industriales. Trabajo de grado Ingeniera Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímica. Escuela de Ingeniería Química, 2011.

[24]. LONDOÑO CARVAJAL, Adela. Fundamentos sobre Química del Agua. Curso de profundización sobre Ingeniería Ambiental. Línea de Profundización I-Ambiental. Manizales: Universidad Nacional de Colombia, pp25.

## 8. ANEXOS

### ANEXO A. Imágenes Microscopia Electrónica De Barrido.

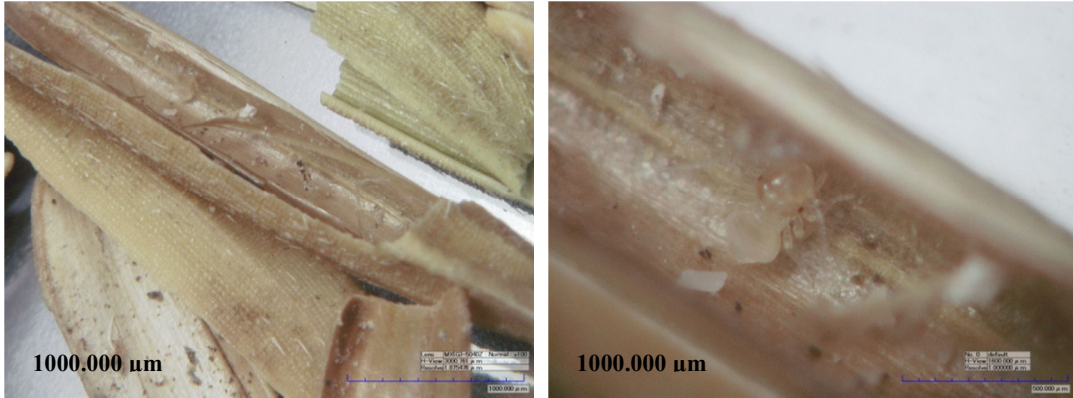


Imagen 1 y 2. Cascarrilla de Arroz sin tratamientos preliminares

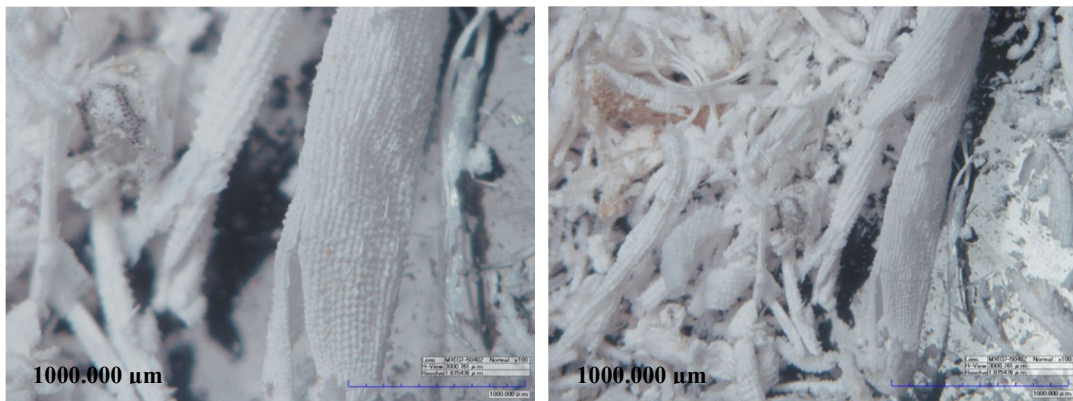


Imagen 3 y 4. Tamo calcinado a 600°C por un periodo de 4 horas

## ANEXO B

### Protocolo de Síntesis Zeolita Tipo LTA Propuesto por la IZA

**LTA**                                      **Linde Type A**                                      **Si(50) / Al(50)**

**Contributed by** R. W. Thompson and K. C. Franklin

**Verified by** B. Subotic and A. Cizmek, and by K. Hashimoto

**Type Material**  $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] : 27 \text{ H}_2\text{O}$

**Method** R W.Thompson, M. J. Huber [1]

**Batch Composition** 3.165  $\text{Na}_2\text{O}$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 1.926  $\text{SiO}_2$  : 128  $\text{H}_2\text{O}$  <sup>a</sup>

- **Source Materials**

Deionized water

sodium hydroxide (Fisher Scientific, 99+% NaOH)

sodium aluminate (Fisher Scientific,  $\text{NaO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{ H}_2\text{O}$ )<sup>b</sup>

sodium metasilicate (Fisher Scientific,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 : 5 \text{ H}_2\text{O}$ )

- **Batch Preparation** (for 10 g dry product)

(1)[80 mL water + 0.723 g sodium hydroxide], mix gently until NaOH is completely dissolved. Divide into two equal volumes in polypropylene bottles  
(2) [One-half of (1) + 8.2 58 g sodium aluminate], mix gently in capped bottle until clear <sup>c</sup>

(3) [Second half of (1) + 15.48 g sodium metasilicate], mix gently in capped bottle until clear<sup>c</sup>

(4) [(2) + (3)], pour silicate solution into aluminate solution quickly; a thick gel should form. Cap tightly and mix until homogenized <sup>d</sup>

- **Crystallization**

Vessel: 100-150 mL polypropylene bottle (sealed)

Incubation: none required

Temperature:  $99 \pm 1\frac{1}{4}\text{C}$

Time: 3-4 hours <sup>e</sup>

Agitation: stirred or unstirred

### **Product Recovery**

- (1) Remove from heat source and cool to below 30°C
- (2) Filter to recover solids and wash with deionized water until filtrate pH is below 9<sup>f</sup>
- (3) Dry product on filter paper and watch glass at 80-110°C overnight
- (4) Yield: 28.1 g (hydrated) or 10.4 g (dry)

### Product Characterization

XRD LTA; characteristic strong reflections at  $d = 4.107, 3.714, 3.293$  and  $2.987 \text{ \AA}$   
Competing phases (if present): SOD (HS), GIS (Pc)  
Elemental Analysis:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$   
Crystal Size and Habit: cubic crystals, 2-3  $\mu\text{m}$ <sup>g</sup>

### References

- [1] R W. Thompson, M. J. Huber, J. Cryst. Gr. 56 (1982) 711
- [2] D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley, New York, 1974, p 270
- [3] J. F. Charnell, J. Cryst. Gr. 3 (1971) 291
- [4] H. Neels, W. Schmitz, E.-M. Berger, D. Lutz, Krist. Tech. 13 (1978)1345
- [5] G. Scott, A. G. Dixon, A. Sacco, Jr., R W. Thompson, in Stud. Surf. Sci. Catal. 49, P. A. Jacobs, R. A. Van Santen (eds.), Elsevier, Amsterdam, 1989, p 363

### Notes

- a. Zeolite NaA can be synthesized from a wide range of batch compositions as noted in Breck [2] and temperatures other than used in this example, e.g., 60-110°C. Also, it can be made from a variety of alumina and silica source materials other than those used in this example, e.g., pure aluminum powder<sup>h</sup> or aluminum wire, fumed silica, sodium disilicate, Ludox, silica gels, etc. The actual weights of these other sources used must be compensated for the presence of water of hydration,  $\text{Na}^+$  ions, etc.
- b. Assumed 100%.
- c. Could take 10-20 minutes.
- d. May be done with laboratory mixer or vigorously by hand for 5-10 minutes.
- e. The turbid gel phase will be observed to diminish in height as the reaction proceeds, accelerating rapidly in the final stages of the crystallization, leaving a clear supernatant above the precipitated crystalline phase.
- f. One-half liter should be sufficient for this preparation.
- g. Zeolite NaA crystals are typically cubic. Dodecahedral crystals have been observed frequently, but there is little fundamental understanding of why this habit forms. Additions of triethanolamine are known to result in larger crystals, but the particle size distribution becomes broader, synthesis times are extended, and the impurity zeolite phases appear with increased abundance. [3-5]

h. Special care must be taken if powdered aluminum is dissolved in a caustic solution to make the aluminate solution. Since its dissolution is exothermic, the solution can become quite warm and hydrogen evolves.

## **ANEXO C**

### **Equipos y Reactivos Usados en el Desarrollo Experimental del Proyecto de Grado.**

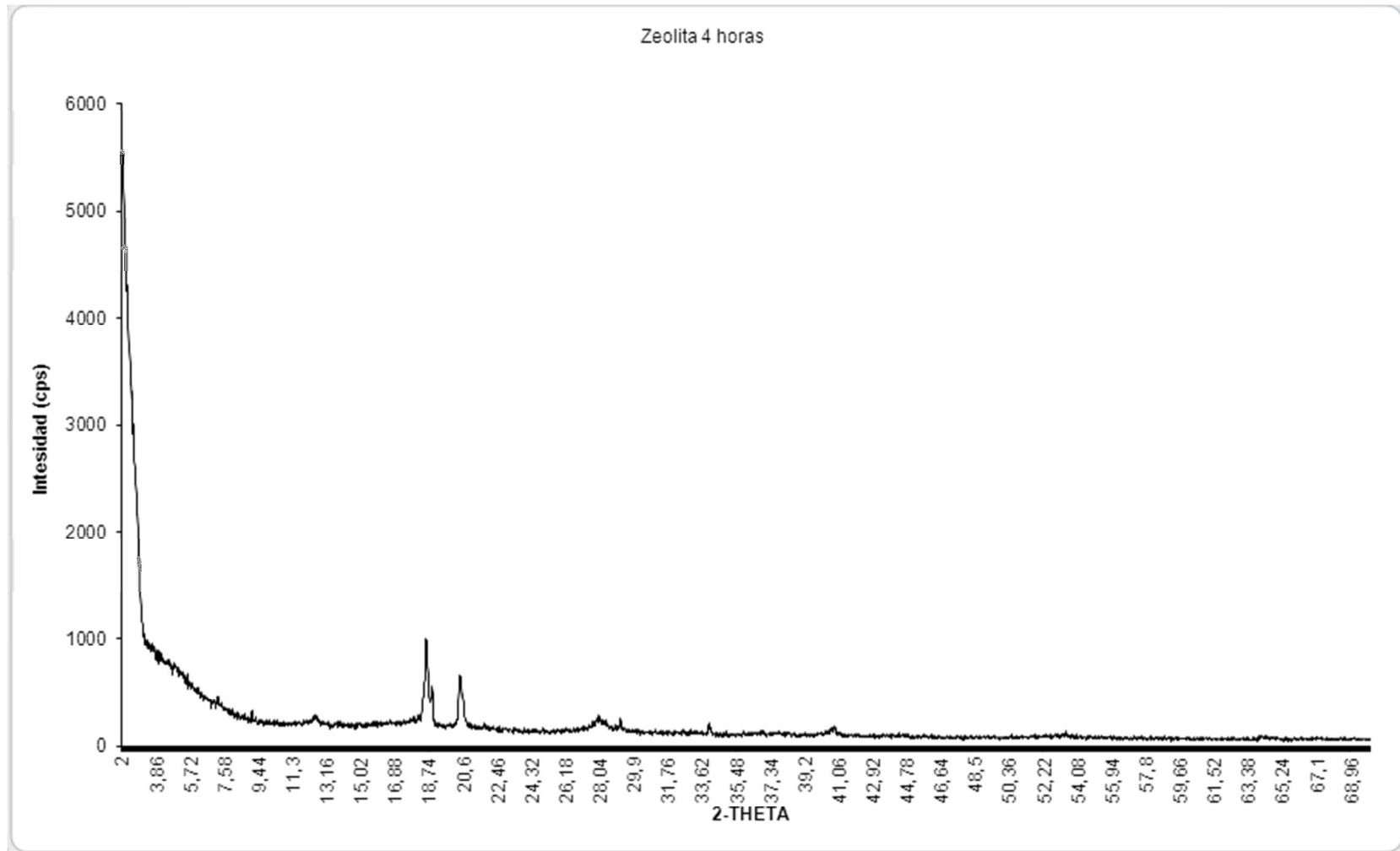
#### **REACTIVOS**

- Sulfato de cobre 95% pureza marca MERCK
- Cloruro de níquel 98% pureza marca MERCK
- Ácido clorhídrico 37% p/p marca MERCK
- Peróxido de hidrogeno 30% p/p marca MERCK
- Hidróxido de sodio 99% pureza marca MERCK

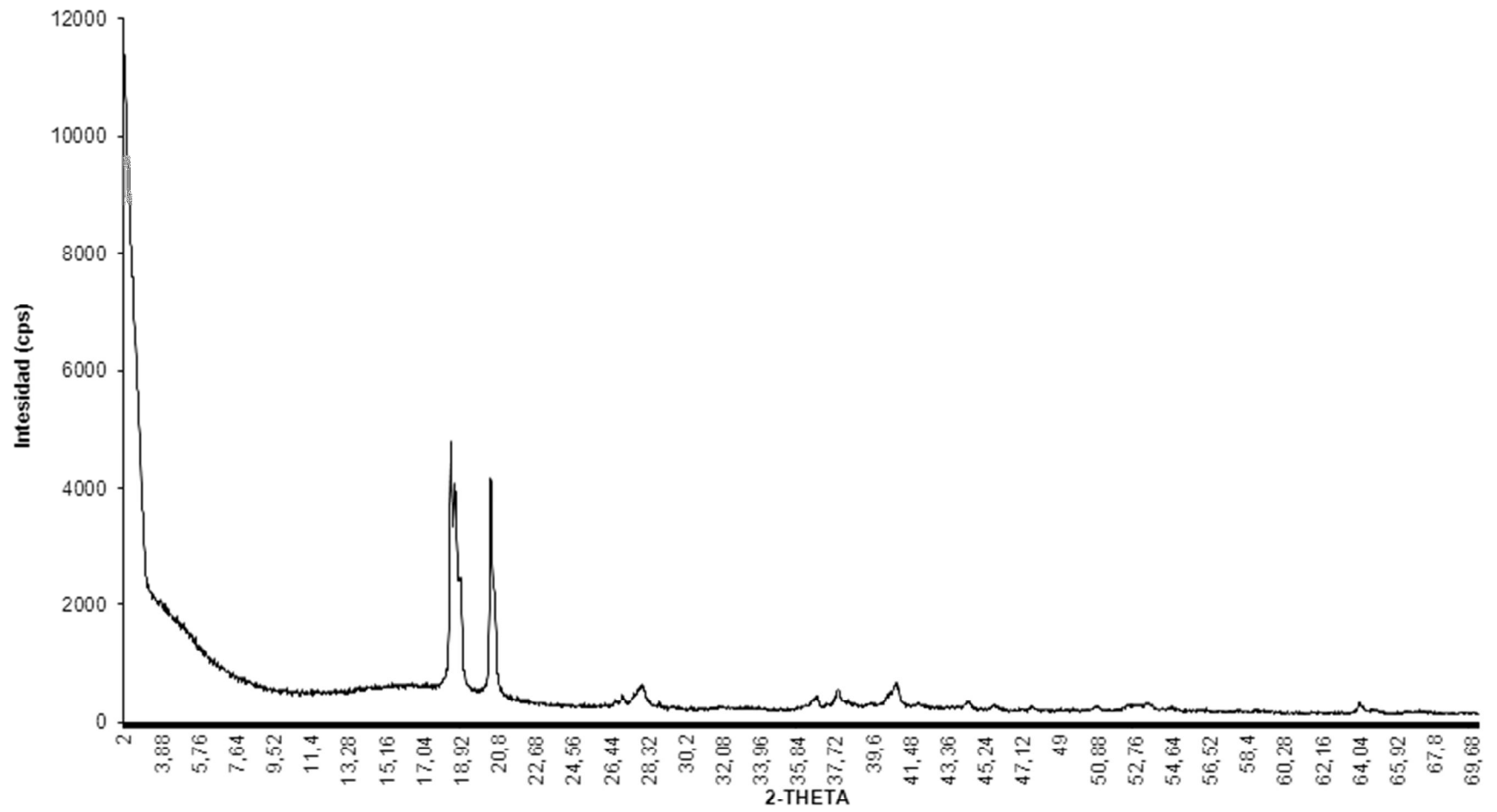
#### **EQUIPOS**

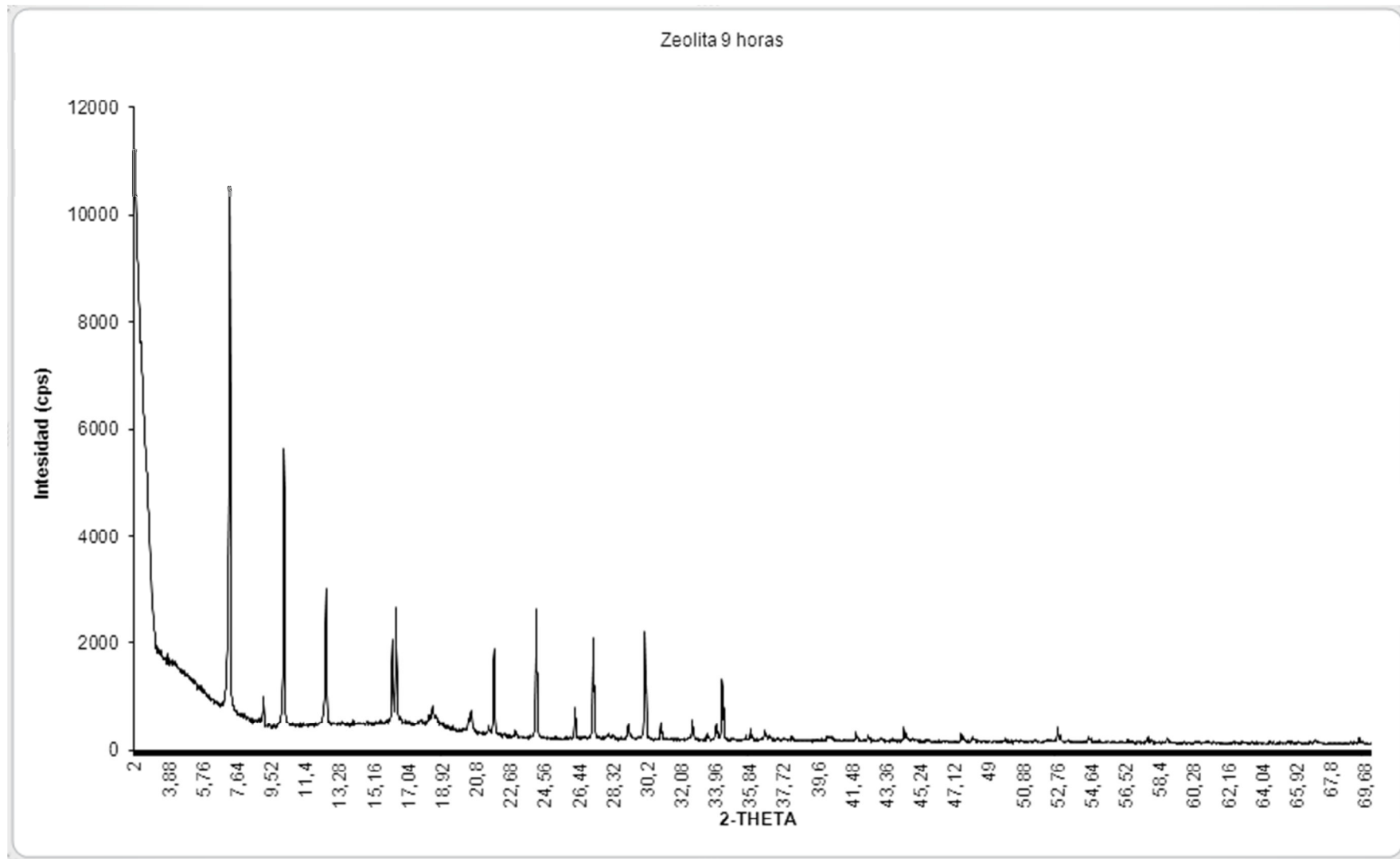
- Balanza marca KERN modelo 440-33N
- Manta marca HEILDOPH modelo MR Hei- Standart
- Difractómetro de polvo marca SIEMENS modelo D500
- Espectrómetro de fluorescencia de rayos X de Energía Dispersiva marca Shimadzu modelo EDX-800HS
- Bomba marca VACUUBRAND modelo 2C
- Potenciómetro marca THERMO INSTRUMENTS modelo ORION 3 STAR
- Equipo de absorción atómica marca PERKIN ELMER modelo 372

**ANEXO D**  
**Perfiles de Difracción en Rayos X.**



Zeolita 6 horas





Superposición perfiles de Difracción de Rayos X.  
Zeolita LTA 9 horas y Zeolita LTA PDF Number 000-77-0379

