ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD BACTERICIDA Y ANTIBACTERIANA DE LADRILLOS RECUBIERTOS CON ZEOLITAS DE ALTA RELACIÓN Si/Al CON PLATA INTERCAMBIADA

CRISTIAN CAMILO GARNICA RUIZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD INGENIERIA FISICOQUÍMICAS
ESCUELA INGENIERIA METALÚRGICA Y CIENCIAS MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2018

ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD BACTERICIDA Y ANTIBACTERIANA DE LADRILLOS RECUBIERTOS CON ZEOLITAS DE ALTA RELACIÓN SI/AL CON PLATA INTERCAMBIADA

Qco. CRISTIAN CAMILO GARNICA RUIZ

Trabajo de investigación para optar por el título de
MAGÍSTER EN INGENIERÍA DE MATERIALES

DIRECTOR:
JOSÉ ANTONIO HENAO MARTÍNEZ Ph.D. Química
CODIRECTOR:
JOSE HERNANDO QUINTANA MENDOZA M.Sc. Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD INGENIERIA FISICOQUÍMICAS
ESCUELA INGENIERIA METALÚRGICA Y CIENCIAS MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2018

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN 16

1. MARCO TEÓRICO 20
1.1 ARCILLA 20
1.1.1 Composición de la arcilla 20
1.1.2 Propiedades físicas de la arcilla 21
1.1.3 Arcillas para la fabricación de ladrillos 22
1.1.3.1 Proceso de producción ladrillos 22
1.1.4 Comportamiento de los minerales arcillosos durante el proceso de cocción 24
1.2 ZEOLITAS 25
1.2.1 Técnicas de caracterización 27
1.2.1.1 Difracción de Rayos X (DRX) 27
1.2.1.2 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier 28
1.2.1.3 Fluorescencia de rayos X (FRX) 29
1.3 BACTERIAS DE ESTUDIO 30
1.3.1 Escherichia coli 32
1.3.2 Staphylococcus aureus 32

2. MARCO DE ANTECEDENTES 33

3. HIPÓTESIS 37

4. OBJETIVOS 38
4.1 OBJETIVO GENERAL 38
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 38
5. METODOLOGÍA 39
5.1 RECOLECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS 39

5.1.1 Arcillas 39
5.1.2 Silicio post-consumo 39
5.1.3 Aluminio reciclado 39
5.2 EXTRACCIÓN DE SILICIO MEDIANTE TRATAMIENTO BÁSICO 40
5.2.1 En Arcillas 40
5.2.2 En sílice recuperada 40
5.2.3 En aluminio reciclado 41
5.3 SÍNTESIS DE ZEOLITAS 41
5.3.1 Manteniendo condiciones establecidas en el grupo de investigación GIQUE 41
5.3.2 Adición de solventes orgánicos en el medio de reacción. 42
5.3.3 Inclusión de plantillas orgánicas 42
5.3.3.1 Variación de relación molar Si/Al en el crudo de reacción 42
5.3.3.2 Variación de la concentración de la plantilla orgánica 43
5.3.3.3 Estudio de la influencia de solventes orgánicos en crudos de reacción con plantilla orgánica. 43
5.4 INCLUSIÓN DEL ION PLATA - INTERCAMBIO IÓNICO DE PLATA EN ZEOLITAS DE BAJA Y ALTA RELACIÓN Si/Al 44
5.4.1 Recubrimientos de Ladrillos 44
5.4.1.1 Fabricación de ladrillos – probetas de laboratorio 44
5.4.1.2 Recubrimiento de probetas con material zeol 45
5.5 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES BIOCIDAS DE LADRILLO RECUBIERTO CON ZEOLITA-Ag^{+} 45
5.5.1 Determinación de la concentración mínima inhibitoria (CMI) - Método en caldo 45
5.5.2 Determinación de concentración mínima bactericida (CMB). 46

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 47
6.1 RECOLECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS 47
6.1.1 Arcillas 47

6.1.2 Aluminio reciclado 57
6.2 TRATAMIENTO BÁSICO DE PRECURSORES. OBTENCIÓN DE SOLUCIONES DE SILICIO Y ALUMINIO 58
6.2.1 Tratamiento de arcillas 58
6.2.2 Extracciones de silicio 72
6.2.3 Extracción de aluminio con base 73
6.3 SÍNTESIS DE ZEOLITAS 75
6.3.1 Protocolo de síntesis 76
6.3.2 Adición de solventes orgánicos en el medio de reacción 77
6.3.3 Inclusión de plantillas orgánicas. 82
6.3.3.1 Variación de relación molar Si/Al en el crudo de reacción. 82
6.3.3.2 Variación de la concentración de la plantilla orgánica. 84
6.3.4 Estudio de la influencia de solventes orgánicos en crudos de reacción con plantilla orgánica 86
6.4 INCLUSIÓN DE ION PLATA 89
6.4.1 Intercambio iónico de plata con zeolitas sintetizadas con condiciones GIQUE 91
6.4.2 Intercambio iónico con plata de la zeolita NaP de alta relación 93
6.5 RECUBRIMIENTOS DE LADRILLOS CON MATERIAL ZEOLITICO-Ag^+ 95
6.6 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES BIOCIDAS DE LADRILLO RECUBIERTO CON ZEOLITA-Ag^+ 97
6.6.1 Determinación de concentración mínima inhibitoria (CMI) - Método en caldo 97

7. CONCLUSIONES 104

8. RECOMENDACIONES 105

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 106
BIBLIOGRAFIA 112

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Proceso de formación de zeolitas [51] 26
Figura 2 Base teórica DRX – Ley de Bragg [60] 27
Figura 3 Esquema de un espectrómetro de IR con transformada de Fourier [53] 29
Figura 4 Esquema de un equipo FRX [64] 30
Figura 5 Bacterias Gram negativas y Gram positivas [39] 31
Figura 6 Análisis cualitativo de los perfiles - arcilla inicio del proceso PCA1 y arcilla moldeada PCM1. 48
Figura 7 Análisis cualitativo de la arcilla cocida PCC1. 50
Figura 8 Comparación de los Infrarrojos de las muestras PCA1, PCM1, PCC1. 54
Figura 9 Reacción de condensación para generar óxidos en materiales arcillosos [13] 56
Figura 10 Comparación de perfiles proceso extracción básico muestra PCA1. 59
Figura 11 Comparación de perfiles proceso extracción básico PCM1. 62
Figura 12 Comparación de perfiles proceso extracción básico PCC1. 64
Figura 13 Solubilización de óxido de silicio – Formación de silicato de sodio 72
Figura 14 *Análisis cualitativo de residuo de extracción sílice*. 73
Figura 15 Solubilización de aluminio – Formación de solución de aluminio 74
Figura 16 Formación de precipitado de aluminio como óxido de aluminio 74
Figura 17 Análisis Cualitativo síntesis zeolita Faujasita. 76
Figura 18 Análisis Cualitativo síntesis zeolita tipo NaP. 77
Figura 19 Comparación de perfiles obtenidos de proceso de síntesis empleando solventes orgánicos. 78
Figura 20 Representación de reactor con solvente metanol o acetona en crudo 81
Figura 21 Representación de reactor con solvente etanol en crudo 82
Figura 22 Comparación de perfiles obtenidos en el proceso síntesis con plantilla de ácido acético y variación de la relación Si/Al en el crudo de reacción. 83
Figura 23 Reacción de formación de la plantilla en el crudo de reacción 84

Figura 24 Comparación de perfiles obtenidos en el proceso síntesis con relación molar Si/Al de 9 y variación en la proporción de ácido acético. 85
Figura 25 Comparación de perfiles obtenidos al combinar condiciones de solventes orgánicos-plantillas en medio de reacción. 87
Figura 26 Representación de reactor con solvente heptano en crudo.....88
Figura 27 Serie de reacciones de proceso de intercambio global en zeolitas empleando el método GIQUE. 90
Figura 28 Intercambio iónico con plata en la zeolita NaP 91
Figura 29 Intercambio iónico con plata en la zeolita Faujasita.....92
Figura 30 Intercambio iónico con plata de la zeolita NaP de alta relación. 94
Figura 31 Cinética de crecimiento de *E. coli* O157:H7 frente a LCN1 y LCB1.....98
Figura 32 Cinética de crecimiento de *SARM* frente a LCN1 y LCB1 100
Figura 33 Resultado de crecimiento bacteriano en test CMB 103

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Composición química de la corteza terrestre y la arcilla común. 20
Tabla 2 Relación de temperaturas a las cuales algunos minerales arcillosos presentan ciertas transformaciones. 25
Tabla 3 Codificación de los productos obtenidos (filtrado-sólido) después del proceso de extracción para cada arcilla con las bases NaOH, KOH y NH_4OH. 40
Tabla 4 Resumen fases cristalinas presentes en el perfil de DRX de la muestra de arcilla PCA1 y PCM1.....48
Tabla 5 Resumen fases cristalinas presentes en el perfil de DRX de la muestra de arcilla PCC1. 49
Tabla 6 Porcentaje de volátiles – sólidos de los precursores arcilla 51
Tabla 7 Comparación de composición en forma de óxidos de muestras de estudio. 52
Tabla 8 Análisis de IR zona de huella PCA1 y PCM1. [15] [50] [35] [42] 55
Tabla 9 Composición elemental en porcentaje de PCL1. 57
Tabla 10 Fases cristalinas formadas en las muestras de arcillas luego de los tratamientos de extracción en medio alcalino. 60
Tabla 11 Fases formadas después de la extracción básica, en donde la presencia del mineral en la muestra se resalta en color amarillo 66
Tabla 12 Porcentajes de extracción en masa de las arcillas en los diferentes tratamientos básicos. 67
Tabla 13 Resultados generales tratamiento básico de precursor PCA1.¡Error! Vínculo no válido. 68
Tabla 14 Resultados generales tratamiento básico de precursor PCM1.¡Error! Vínculo no válido. 69
Tabla 15 Resultados generales tratamiento básico de precursor PCC1¡Error! Vínculo no válido. 71

Tabla 16 Porcentaje de extracciones básicas de aluminio 74
Tabla 17 Concentraciones de soluciones de aluminio obtenidos de procesos de extracción básica. 75
Tabla 18 Fases formadas en el proceso de síntesis con adición de solventes orgánicos.¡Error! Vínculo no válido. 78
Tabla 19 Comparación de propiedades de solventes empleados en estudio. 80
Tabla 20 Fases formadas en el proceso de síntesis con plantilla de ácido acético y variación de la relación Si/Al en el crudo de reacción. 83
Tabla 21 Fases formadas en el proceso de síntesis con relación molar Si/Al de 9 y variación en la concentración de la plantilla de ácido acético. 85
Tabla 22 Fases formadas en sistemas al combinar condiciones de solventes orgánicos-plantillas en medio de reacción. 87
Tabla 23 Relación de fases halladas en el análisis cualitativo luego del intercambio iónico con plata en la zeolita NaP de alta relación 94
Tabla 24 Resultados FRX de probetas LCB1 - ladrillo blanco y LCN1- probeta de ladrillo + 30% zeolita – Ag+.....96
Tabla 25 Resultados de inhibición de crecimiento de E. coli frente a LCB1 y LCN1 99
Tabla 26 Resultados de inhibición de crecimiento de SARM frente a LCB1 y LCN1 102
Tabla 27 Valores de absorbancia registrados al concluir el experimento de CMB 103

LISTADO DE MUESTRAS

PCA1	Precursor arcilla inicia el proceso
PCM1	Precursor arcilla moldeada
PCC1	Precursor arcilla cocida
PCS1	Precursor sílice recuperada
PCL1	Precursor aluminio reciclado
PCA17	PCA1 – B13:B363M
PCA18	PCA1 – NaOH 4M
PCA19	PCA1 – NaOH 5M
PCA20	PCA1 – KOH 3M
PCA21	PCA1 – KOH 4M
PCA22	PCA1 – KOH 5M
PCA23	PCA1 – NH4OH 3M
PCA24	PCA1 – NH4OH 4M
PCA25	PCA1 – NH4OH 5M
PCM17	PCM1 – NaOH 3M
PCM18	PCM1 – NaOH 4M
PCM19	PCM1 – NaOH 5M
PCM20	PCM1 – KOH 3M
PCM21	PCM1 – KOH 4M
PCM22	PCM1 – KOH 5M
PCM23	PCM1 – NH4OH 3M
PCM24	PCM1 – NH4OH 4M
PCM25	PCM1 – NH4OH 5M
PCC17	PCC1 – NaOH 3M
PCC18	PCC1 – NaOH 4M
PCC19	PCC1 – NaOH 5M
PCC20	PCC1 – KOH 3M

ACE3	PCL1 NaOH/NH4OH (70/30) 5M
ACE4	PCL1 KOH/NH4OH (70/30) 5M
FCZ1	Zeolita Faujasita X - GIQUE
NCZ1	Zeolita NaP - GIQUE
ZCS6	Si/Al:5 - Env 24h - Reacc 90°C 24h - Metanol
ZCS7	Si/Al:5 - Env 24h - Reacc 90°C 24h - Etanol
ZCS8	Si/Al:5 - Env 24h - Reacc 90°C 24h - Agua
ZCS9	Si/Al:5 - Env 24h - Reacc 90°C 24h - Acetona
ZCY17	40% Prec/20% Ac Acé - Si/Al:5 - 90°C/24h
ZCY18	40% Prec/20% Ac Acé - Si/Al:6 - 90°C/24h
ZCY19	40% Prec/20% Ac Acé - Si/Al:7 - 90°C/24h
ZCY20	40% Prec/20% Ac Acé - Si/Al:8 - 90°C/24h
ZCY21	40% Prec/20% Ac Acé - Si/Al:9 - 90°C/24h
ZCY22	40% Prec/20% Ac Acé - Si/Al:10 - 90°C/24h
ZCY23	50% Si/Al:9 - 10% Ac Acé 3M - Env 90°C 24h
ZCY24	40% Si/Al:9 - 20% Ac Acé 3M - Env 90°C 24h
ZCY25	30% Si/Al:9 - 30% Ac Acé 3M - Env 90°C 24h
ZCY26	20% Si/Al:9 - 40% Ac Acé 3M - Env 90°C 24h
ZCY30	Si/Al: 9 40% - Ac Acé 3M 20% - Heptano 5%
ZCY31	Si/Al: 9 40% - Ac Acé 3M 20% - Etanol 5%
ZCY32	Si/Al: 9 40% - Ac Acé 3M 20% - Acetona 5%
ZCY30	Si/Al: 9 40% - Ac Acé 3M 20% - Heptano 5%
ZCY31	Si/Al: 9 40% - Ac Acé 3M 20% - Etanol 5%
ZCY32	Si/Al: 9 40% - Ac Acé 3M 20% - Acetona 5%
ZCY33	Si/Al: 9 40% - Ac Acé 3M 20% - DMSO 5%
NCZ2	NCZ1 - Inter NH4+
NCZ3	NCZ2 calcinado

PCC21	PCC1 – KOH 4M
PCC22	PCC1 – KOH 5M
PCC23	PCC1 – NH4OH 3M
PCC24	PCC1 – NH4OH 4M
PCC25	PCC1 – NH4OH 5M
SCS1	PCS1 - NaOH 3M
ACE1	PCL1 - NaOH 5M
ACE2	PCL1 - KOH 5M

NCZ4	NCZ3 - Inter Ag+
FCZ2	FCZ1 - Inter NH4+
FCZ3	FCZ2 calcinado
FCZ4	FCZ3 - Inter Ag+
ICN1	ZCY31 - Inter NH4+
ICN2	ICN1 calcinado
ICN3	ICN2 - Inter Ag+
LCB1	Probeta ladrillo blanco
LCN1	Probeta ladrillo recubierto ZCY31

RESUMEN

Título: ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD BACTERICIDA Y ANTIBACTERIANA DE LADRILLOS RECUBIERTOS CON ZEOLITAS DE ALTA RELACIÓN Si/Al CON PLATA INTERCAMBIADA
Autor: Cristian Camilo Garnica Ruiz **.

Palabras Clave: Zeolitas, Ladrillos, E Coli, S Aureus.

Resumen:
Preservar el agua, optimizar los procesos de potabilización y suministrar este recurso a todas las personas se han convertido en los principales objetivos a conseguir por diversos científicos de diversas áreas de ciencias e ingenierías alrededor del mundo. El Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE) adscrito a la escuela de Química, para aportar a la solución de esta problemática, propuso el desarrollo de nuevos materiales base arcilla recubiertos de zeolitas de alta relación molar Si/Al intercambiada con plata, los cuales presentan actividad inhibitoria y bactericida frente a cepas de *E.coli.* y *S. aureus*. Los cuales podrían emplearse en la construcción de las diferentes piscinas o tanques de almacenamiento de agua tratada en acueductos municipales, evitando la contaminación de estas; si se proyecta la aplicación de estos materiales, se podrían emplear en la construcción de las infraestructuras de acueductos y sistemas de distribución de agua, en la construcción de edificios con riesgo a contaminación microbiológica como hospitales, laboratorios biológicos, lugares donde se sacrifiquen animales de granja para su comercialización, camposantos donde se depositan restos mortales, entre otros.

Se estableció las mejores condiciones de síntesis hidrotérmica alcalina para la formación de zeolitas tipo NaP y faujasita de alta relación molar, se logro logró inclusión del ion plata en las zeolitas sintetizadas NaP y Faujasita presentando mejor estabilidad estructural luego del proceso de calcinación la zeolita NaP de relación molar Si/Al 3,44; se logró caracterizar todos los productos finales e intermedios sintetizados y se determinó la CMI y CMB del material recubierto con zeolita-Ag+ sintetizado; con estos resultados se propondrá a la cantera de arcilla LADRILLOS Y TUBOS Ltda. Realizar un ensayo industrial en su proceso de producción, para obtener material y poder realizar diferentes pruebas, además de permitir ir estudiando las condiciones óptimas para la producción en los hornos empleados.

*: Trabajo de Investigación **: Facultad de ingeniería fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencias materiales Director: José Antonio Henao Martínez, Doctor en Química.

ABSTRACT

Title: STUDY OF THE BACTERICIDE AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF COATED BRICKS WITH ZEOLITES OF HIGH RELATION Si / Al WITH SILVER EXCHANGED

Author: Cristian Camilo Garnica Ruiz**.

Keywords: Zeolites, Bricks, E Coli, S Aureus.

Abstract: Preserving water, optimizing purification processes and providing this resource to all people have become the main objectives to be achieved by various scientists from various areas of science and engineering around the world. The Research Group in Structural Chemistry (GIQUE) attached to the School of Chemistry, to contribute to the solution of this problem, proposed the development of new clay-based materials coated with zeolites of high molar ratio Si / Al exchanged with silver, which present inhibitory and bactericidal activity against strains of E. coli. and S. aureus. Which could be used in the construction of different pools or storage tanks of water treated in municipal aqueducts, avoiding contamination of these; if the application of these materials is projected, they could be used in the construction of aqueduct infrastructures and water distribution systems, in the construction of buildings at risk of microbiological contamination such as hospitals, biological laboratories, places where farm animals are slaughtered for marketing, graveyards where mortal remains are deposited, among others.

It was established the best alkaline hydrothermal synthesis conditions for the formation of NaP and faujasite type zeolites of high molar ratio, it achieved the inclusion of the silver ion in the zeolites synthesized NaP and Faujasita presenting better structural stability after the calcination process the NaP zeolite. molar ratio Si / Al 3.44; it was possible to characterize all the synthesized final and intermediate products and the CMI and CMB of the material coated with synthesized Ag + zeolite was determined; with these results it will be proposed to the clay quarry LADRILLOS Y TUBOS Ltda. To carry out an industrial test in its production process, to obtain material and be able to carry out different tests, besides allowing to study the optimal conditions for production in the ovens used.

*Research work.

**Faculty of physicochemical engineering. School of metallurgical engineering and material sciences Director: José Antonio Henao Martínez, PhD in Chemistry.

INTRODUCCIÓN

Uno de los principales problemas de salud pública tanto en países desarrollados como en vía de desarrollo está relacionado con la contaminación por microorganismos patógenos, la cual, es propensa a darse en zonas como hospitales, mataderos, restaurantes, instalaciones industriales, cementerios, laboratorios biológicos y bacteriológicos, entre otras; esto genera alarma y preocupación en la sociedad por posibles epidemias bacterianas y virales **[17]**. De este modo, la investigación principalmente las áreas de ciencias e ingenierías de materiales se han enfocado a resolver este problema desarrollando materiales con propiedades bactericidas y fungicidas, que permita atacarlo desde diferentes enfoques, tal como se muestra a continuación:

1. Perfiles de aluminio recubiertos con zeolitas – Ag^{+}, los cuales a través de liberación controlada del catión Ag^{+} han demostrado ser eficaces en el control de *Salmonella* y *Escherichia coli* (*E. coli*) **[14].**
2. Materiales cerámicos como revestimientos vítreos dopados con iones metálicos (metales de transición) destacan por generar propiedades biocidas, los cationes Ag^{+} han demostrado que a bajas concentraciones presentan gran actividad bactericida *E. Coli* y *Staphylococcus aureus* (*S. aereus*). **[17]**.
3. Pinturas preparadas en alcohol y espesantes tipo celulósico, los cuales contienen cationes Ag+ dispersos; estos se aplican por impresión sobre placas de cerámica las cuales entran a un ciclo de calor en horno para cristalizar el material, estos materiales se estudiaron frente a *E. coli* y *S. aureus* mostrando eficacia bactericida a bajas concentraciones del catión **[47]**.

Entre los materiales cerámicos, la arcilla destaca por ser es un material de origen natural que se consolidó como una materia prima en la construcción de diversos tipos de infraestructuras, las cuales son necesarias para el desarrollo de las zonas urbanas en todo el mundo **[39]**. Desde que se realizó el primer tratamiento de cocción de este material, que data del año 10,000 antes de cristo **[16]** y se creó el primer ladrillo por los egipcios entre los años 5.000 a 4.000 antes de cristo **[62]**; la evolución en los procesos de producción de ladrillos a base de arcilla ha permitido mejorar las propiedades mecánicas y generar nuevos productos de uno de los elementos más utilizados en la ingeniería civil y la arquitectura **[44]**.

Tal es la importancia de estas piezas de construcción que actualmente se realizan investigaciones para el desarrollo de proyectos mineros con feldespatos y arcillas de cocción con el fin de aumentar el número de fábricas de ladrillos **[18]**, en donde se espera optimizar los procesos de producción disminuyendo los costos energéticos y daños ambientales, además de lograr generar productos de alta calidad a través de avances tecnológicos y comerciales de las industrias cerámicas locales. Los ladrillos son los principales productos cerámicos utilizados en la construcción de obras civiles **[1] [57]** que pueden estar expuestos a contaminación microbiológica, entre los que destacan los hospitales, laboratorios biológicos, centros de almacenamiento de comida y sistemas de acueductos.

Por otra parte, la contaminación bacteriana es un problema que afecta drásticamente fuentes de agua potable, donde las bacterias más comunes y que pueden llegar a provocar enfermedades de diferentes gravedades, desde diarreas simples, hasta casos graves de hepatitis o fiebre tifoidea, son *Escherichia coli* (*E. coli*) y *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) **[8]**. Este proceso conocido como transmisión de enfermedades hídricas puede llegar a afectar gravemente las diferentes actividades socioeconómicas de un país, siendo un gran riesgo para países en desarrollo.

Así, se hace necesario conocer las propiedades químicas, físicas y mecánicas de los materiales arcillosos disponibles en la naturaleza y de productos de ingeniería obtenidos a partir de modificaciones de estas, logrando innovaciones tecnológicas en uno de los procesos industriales más antiguos desarrollado por el hombre, la industria ladrillera; en el cual se consiguen materiales pétreos sintéticos con propiedades y características específicas que sustituyen la piedra natural **[32][33]**, compuestos principalmente de arcillas producto de procesos de meteorización **[9]** de rocas minerales que se encuentran distribuidas alrededor de toda la corteza terrestre **[1]**.

Considerando las propiedades tanto químicas como físicas que poseen los materiales arcillosos y los cambios que se pueden generar en su estructura o fases mineralógicas a través de modificaciones químicas y físicas provocadas por reacciones hidrotérmicas alcalinas y la afinidad que puede presentar en la procesabilidad con materiales semejantes (silicatos, zeolitas, hidróxidos doble laminares, óxidos); el Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE) determinó las condiciones de síntesis de nuevos materiales zeolíticos "zeolitas-Ag^{+}" con estructuras NaP y FauX a partir de arcillas locales y materiales post-cosumo reciclado (papel aluminio y sílica gel) que presentaron propiedades antibacterianas frente cepas de bacterias *E. coli* y *S. aureus* determinado bajo el método en caldo para concentración mínima inhibitoria (CMI) y para concentración mínima bactericida (CMB) en probetas de ladrillos escala laboratorio a través de procesos de inmersión e impregnación, seguido de procesos de cocción donde se generaron recubrimientos de bajo espesor en los ladrillos.

Los resultados de este trabajo demuestran que los materiales desarrollados tipo ladrillos recubiertos con zeolita-Ag^{+} presentan altas propiedades antibacterianas y bactericidas frente a cepas de *E. coli* y *S. aureus* resistente a meticilina, con actividad inhibitoria alrededor del 99% empleando como concentración 25mg/L del ladrillo recubierto con zeolita-Ag^{+} frente a las dos cepas. En base a los resultados

obtenidos en el estudio de actividad inhibitoria se demuestra que para concentraciones superiores a 50mg/L de los ladrillos recubiertos con zeolita-Ag^{+} no se evidencia crecimiento de ninguna de las cepas, atribuyéndole dicha característica a la actividad bactericida del material. Esto nos permite pensar en implementar el proceso de producción de estos materiales a nivel industrial no solo en procesos de potabilización de agua, si no en superficies de construcción que se encuentren expuestos a posibles contaminaciones microbiológicas.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 ARCILLA

Se puede definir el término arcilla como material de origen natural compuesto principalmente por minerales de grano fino con diámetro menor a 2µm **[12] [19]**, los cuales se forman en cualquier superficie de la corteza terrestre como producto de meteorización de rocas, procesos de sedimentación y erosión química de minerales, se considera como un material corriente y abundante **[9]**.

1.1.1 Composición de la arcilla. La arcilla se puede caracterizar tanto por su composición química como por su composición mineralógica **[59]**; ya que es un material obtenido por la degradación natural de rocas ígneas y feldespatos, su composición química es similar en cualquier punto del planeta, como se muestra en la **Tabla 1**:

Tabla 1 Composición química de la corteza terrestre y la arcilla común.

Componente	**Corteza terrestre (%)**	**Arcilla roja* (%)**	**Arcilla roja** (%)**
SiO_2	59,14	57,02	52,91
Al_2O_3	15,34	19,15	26,71
Fe_2O_3	6,88	6,7	6,99
MgO	3,49	3,08	0,54
CaO	5,08	4,26	0,54
Na_2O	3,84	2,38	<0,10
K_2O	3,13	2,03	1,43
H_2O	1,15	3,45	2,5
TiO_2	1,05	0,91	0,94

* Arcilla de origen español **[9]**

Arcilla de origen colombiano **[59]

La composición mineralógica de la fracción fina de la arcilla dependerá principalmente de los minerales de la zona donde proviene, siendo común encontrar fases mineralógicas de *ilita, clorita, caolinita, paligorskita* y *montmorillonita*; existen además fases de estructura mixta integrada por dos o más fases comunes; la fracción gruesa del material que corresponde a partículas de diámetro mayor a 4µm está formada principalmente por *cuarzo, mica, calcita, dolomita, feldespatos* y *yeso* **[37]**. Dependiendo de las proporciones que contenga de cada mineral variará las propiedades de la arcilla, así altos contenidos de cuarzo disminuyen la plasticidad y retracción, el silicio coloidal aumenta la plasticidad, la alúmina la hace refractaria y los contenidos de óxido de hierro y feldespatos disminuyen el punto de fusión y el color del material **[9] [59]**.

1.1.2 Propiedades físicas de la arcilla. Estas dependen de la mineralogía, estado físico y antecedentes geológicos del material, entre las principales propiedades se destacan la plasticidad, contracción, refractariedad, porosidad y color **[12] [1]**.

La plasticidad es la propiedad que tiene la arcilla de formar una masa plástica al mezclarse con agua, esto se debe a que los granos por su forma delgada, alargada y plana forman una película de agua en su superficie que produce este efecto **[9] [12]**; debido a que es un fenómeno que no se comprende en su totalidad la forma de medirse es a través del tacto **[1]**.

La contracción hace referencia a la disminución del tamaño de piezas moldeadas con arcilla por pérdida de humedad, esta se puede presentar en procesos de secado al aire libre o en procesos de cocción y si se produce de forma inadecuada puede provocar defectos en los productos finales **[9]**.

La refractariedad implica la capacidad de resistir aumentos de temperatura sin sufrir modificaciones, esta aumenta con mayores porcentajes de alúmina y sílice en su composición; la porosidad es una propiedad que depende del tamaño de grano;

arcillas con tamaño de grano grande serán más porosos y el color dependerá de la cantidad de impurezas en el material, tomando coloraciones blancas para las más puras y tonos de colores más frecuentes, como grises, amarillas, rojas y pardas **[9][26]**.

1.1.3 Arcillas para la fabricación de ladrillos. Los materiales usados en los procesos de fabricación de ladrillos generalmente se componen de arcillas rojas o amarillas de composición heterogénea, deben ser plásticas al mezclarse con agua permitiendo la formación de piezas moldeadas y sus partículas deben tener suficiente fuerza de cohesión de modo que fundiesen cuando se calienten a altas temperaturas **[9]**.

1.1.3.1 Proceso de producción ladrillos**.** El proceso para la producción de ladrillos consta de 6 tapas básicas:

a. Extracción de la arcilla

En esta etapa se obtiene la arcilla de canteras o tierras agrícolas cercanas a ríos, que generalmente se encuentran alrededor de las empresas productoras de ladrillos **[29] [57]**. Los procesos de extracción se pueden hacer de forma manual o utilizando medios mecánicos como retroexcavadoras **[9] [3]**, esto depende frecuentemente de la capacidad que presenta la empresa de procesar la materia prima.

b. Preparación de la arcilla en lechos de homogenización.

La arcilla se debe someter a procesos de trituración, homogenización y reposo en acopio con el fin de obtener una consistencia homogénea; además en este proceso se favorece la descomposición de materia orgánica permitiendo una purificación química del material **[1]**, este proceso puede tomar desde semanas hasta años dependiendo de la calidad requerida para el producto final **[29] [30]**.

c. Amasado de la pasta arcillosa

Esta etapa inicia con una disminución del tamaño de partícula a través de medios mecánicos como desmenuzadores, laminadores de cilindro, molinos de rulos o molinos de martillo; en donde se realiza una trituración por desgarramiento de la arcilla **[29]**. A continuación, se procede a humedecer la mezcla generalmente con el 25% del peso en agua **[9]** y realizar el batido, este proceso puede ser desarrollado mediante el pisoteo de animales/humanos o utilizando amasadoras mecánicas siendo este último método de amasado el más eficiente, ya que genera pastas arcillosas más uniformes en menor tiempo **[29] [30]**.

d. Moldeado de ladrillo

En este punto se procede a dar forma a la pasta arcillosa según los requerimientos del cliente, comúnmente estas piezas tienen formas prismáticas macizas o huecas **[29]**. El moldeado se puede realizar artesanalmente empleando moldes estandarizados los cuales se llenan con la pasta, se compacta y se alisa con un rasero o mecánicamente utilizando una galletera de hélice o una prensa de vacío **[9] [30]**. Las piezas obtenidas a través de un moldeo mecánico tienen mejores parámetros de calidad en comparación con las obtenidas de forma artesanal.

e. Secado

El objetivo de esta fase es la eliminación de la mayor cantidad de agua que está unida físicamente a la pieza moldeada, evitando la formación de grietas por una contracción excesivamente rápida del material **[9] [57]**. Este proceso se puede realizar al aire libre tomando tiempos entre 10 días a 3 meses dependiendo de las condiciones ambientales de la región **[57]**, o utilizando cámaras de secado que emplean el calor residual generado por los hornos donde se realiza la cocción del material tomando tiempos que llegan a 28h **[29]**.

El tiempo de secado dependerá de la velocidad de difusión del agua en el material moldeado, que está en función del tamaño, longitud y forma del poro de la arcilla;

este tiempo es uno de los parámetros más delicados en el proceso de fabricación de ladrillos, ya que un secado rápido produce fracturas y un secado ineficiente impide una buena cocción **[29]**.

f. Cocción en hornos

En esta etapa las piezas cerámicas pierden humedad al exponerse a altas temperaturas por tiempos prolongados en hornos, proporcionando las características mecánicas y físicas de la pieza final **[30] [29]**. Este proceso consta de un precalentamiento donde se elimina el agua impregnada con flujos de aire caliente, el cual finaliza a 100°C. A continuación, se realiza la cocción del material donde se elimina el agua unida químicamente al material e inicia el proceso de sinterización. El intervalo de temperatura de trabajo va desde los 100 hasta los 1300°C y finalmente se realiza un enfriamiento donde el calor se disipa de forma gradual y homogénea, con el fin de evitar fracturas en las piezas **[9] [59] [58] [29]**.
Las principales reacciones químicas que se dan en esta etapa son las reacciones de vitrificación, descomposición de materiales orgánicos, descomposición de material arcillosos y descomposición de los materiales no arcillosos; por lo que se considera que es la etapa más importante del proceso y se debe diseñar de forma que se controle la temperatura y humedad, para evitar defectos en el producto final **[30] [29]**.

1.1.4 Comportamiento de los minerales arcillosos durante el proceso de cocción. En la **Tabla 2** se relacionan las temperaturas a las cuales los minerales arcillosos presentan transformaciones de su estructura cristalina durante el proceso de cocción promoviendo la formación de fases a altas temperaturas **[37]**.

Tabla 2 Relación de temperaturas a las cuales algunos minerales arcillosos presentan ciertas transformaciones.

Comportamiento	Caolinita	Ilita	Esmectita	Clorita
Pérdida de H_2O absorbida	-	100-200°C	110-200°C	-
Deshidroxilación	400-525°C	600-700°C	500-800°C	500-800°C
Destrucción de la red cristalina	550°C	850°C	850°C	850°C
Formación de Espinelas	950°C	900°C	1100°C	1200°C
Formación de *Olivino*	-	-	-	800-900°C
Formación de *Mullita*	1000°C	1100°C	1000°C	-
Formación de *Enstatita*	-	-	1000°C	1200°C
Formación de *Cristobalita*	1300°C	-	900°C	-

1.2 ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos formados por la unión de tetraedros de la forma $[SiO_4]^-$ y $[AlO_4]^-$ que tienen estructuras cristalinas específicas, estas estructuras internas están formadas por canales y cavidades de diversos tamaños, los cuales contienen y permiten el movimiento de moléculas de agua y cationes generalmente alcalinos o alcalinotérreos **[45]**; sus principales usos son como tamices moleculares **[55][56]**, en procesos de adsorción molecular **[34]**, en procesos de intercambio iónico **[52]** y en procesos de catálisis química **[41]**.

La variedad de estructuras zeolíticas se debe a las diferentes formas de coordinación de los tetraedros así como la relación molar Si/Al, lo que influye en el tamaño de poro y las características hidrofílicas – hidrofóbicas del material **[2]**.

La fórmula general de la zeolita está dada por:

$$M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y mH_2O$$

Donde *x*, *y*, y *n* son números enteros correspondientes a la celda unidad y *M* es un catión metálico de valencia *n*.

Las diferentes estructuras zeolíticas se deben a la variada unión de las unidades tetraédricas con los átomos de Si y Al en el centro y los iones O^{-2} en los vértices,

las cuales se conocen como unidades de construcción primaria; estas unidades primarias se condensan para formar estructuras secundarias más complejas que finalmente terminan uniéndose para formar el armazón zeolítico **(Valdivieso, 2014)** como se muestra en la **Figura 1**.

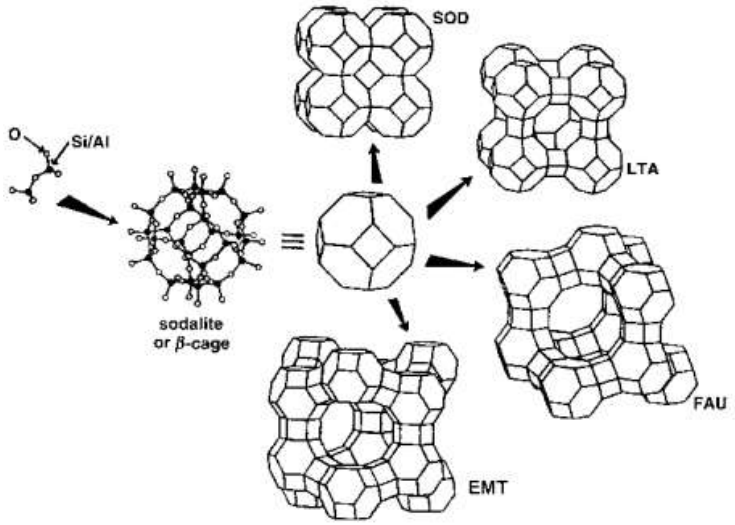


Figura 1 Proceso de formación de zeolitas **[51]**

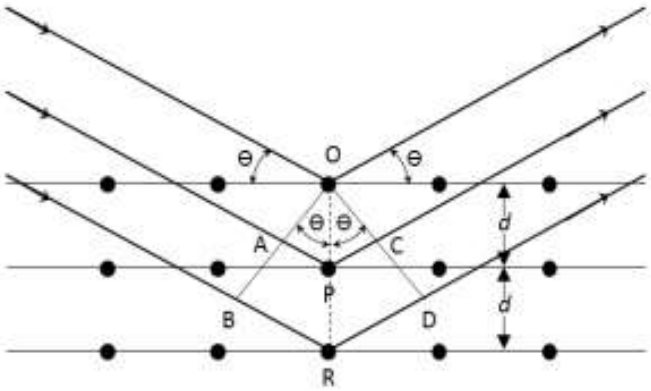
Para caracterizar la estructura de una zeolita se utilizan diversos métodos entre los que se destaca la técnica de difracción de rayos X (DRX), este método permite determinar información como el grupo espacial y valores de parámetros de la celda unidad del material; también se utiliza la técnica microscopía electrónica de barrido (SEM) la cual permite determinar el tamaño y morfología de los granos zeolíticos, la microscopía electrónica de trasmisión (MET) se utiliza para estudiar fallas de apilamiento y análisis estructural. Otras técnicas como espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si y ^{27}Al permiten obtener información sobre la coordinación sobre los átomos de Si y Al y finalmente la espectroscopia de infrarrojo (IR) proporciona información sobre los grupos funcionales propios de la red zeolítica, plantillas y/o contaminantes, y los tipos de vibraciones que presentan estos enlaces; ésta información puede ser complementada con espectroscopia Raman **[51]**.

Una de las principales características de los materiales zeolíticos es su gran capacidad para intercambiar los iones que alberga en su estructura de forma selectiva, por lo que se hace interesante el estudio de estos materiales como intercambiadores iónicos; aun así esta capacidad se ve influenciada por factores como la relación molar Si/Al del material, el tamaño del catión a intercambiar y su esfera de coordinación, temperatura y la concentración del catión **[67]**.

1.2.1 Técnicas de caracterización

1.2.1.1 Difracción de Rayos X (DRX). La técnica DRX es una herramienta utilizada para analizar diferentes materiales que permite obtener información sobre ordenamiento y espaciado de átomos, parámetros de red, tamaño de cristal, orientación del cristal y morfología de compuestos cristalinos, ya que se basa en el hecho de que toda sustancia cristalina presenta un patrón de difracción único **[66]**. El fundamento de la técnica se basa en la interacción entre el vector eléctrico de los rayos X de longitud de onda definida (entre 0.01 a 2.5 nm) con los electrones internos de los átomos de la estructura cristalina que se repiten de forma periódica, produciendo un patrón de difracción que puede interpretarse utilizando la ley de Bragg **[60]**.

Figura 2 Base teórica DRX – Ley de Bragg **[60]**



Si un haz de radiación interactúa con la superficie de un cristal formando un ángulo θ, ocurre una dispersión por el contacto con los átomos O, P y R. Si la interferencia es constructiva, esta se puede escribir matemáticamente como:

$$n\lambda = 2d\ sen(\theta)$$

Siendo n un valor entero relacionado con el orden de difracción y *d* la distancia interplanar del cristal.

Para que ocurra este efecto es necesario que el espaciado entre las capas de átomos sea de longitud equivalente a la longitud de onda irradiada y que los centros de dispersión (átomos) estén distribuidos de forma regular **[65]**.

Ente las principales aplicaciones se encuentra el análisis de composición de suelos, identificación de minerales, aleaciones, metales, materiales catalíticos, ferroeléctricos y luminiscentes **[7].**

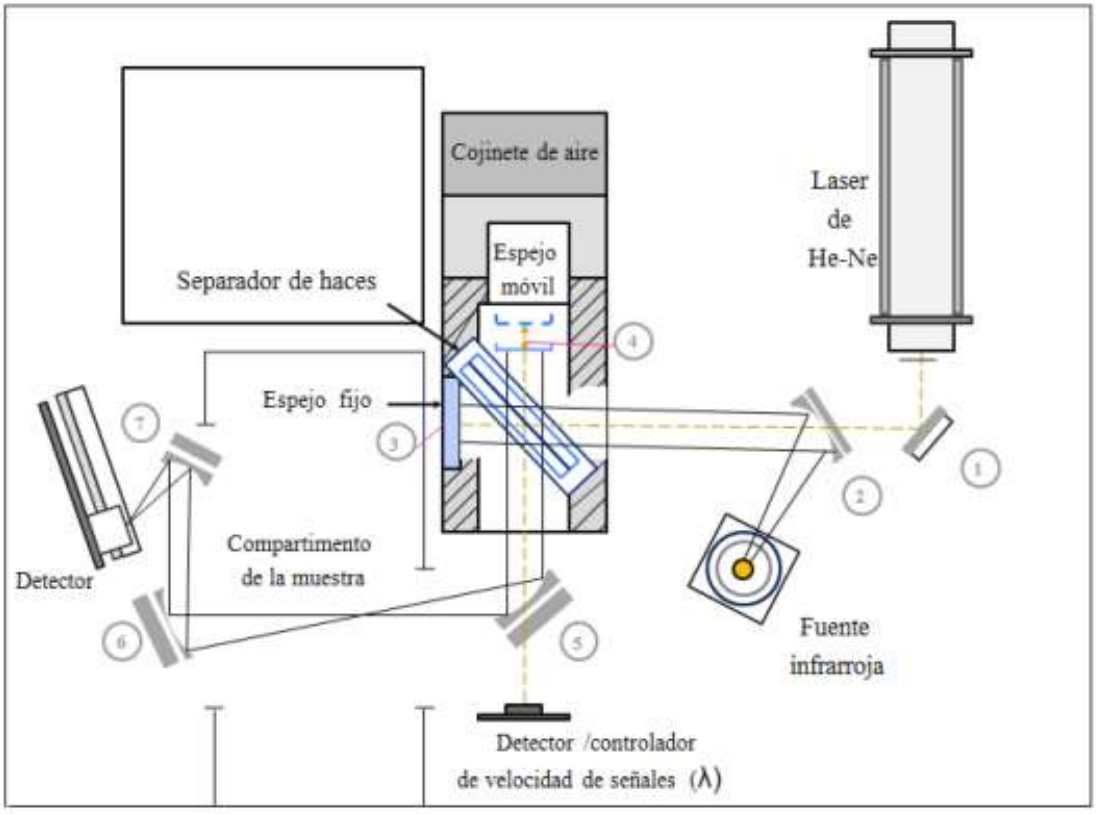
1.2.1.2 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier**.** La técnica espectroscópica infrarroja con transformada de Fourier proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, permitiendo identificar los materiales.

La muestra es colocada en el interferómetro y el detector absorbe ciertas longitudes de onda. El interferograma contiene el espectro de la fuente menos el espectro de la muestra. Inicialmente se registra el interferograma de una muestra de referencia y se transforma en su espectro, posterior a ello se registra el interferograma de una muestra en el mismo disolvente y cubeta y se transforma en su espectro. El cociente entre el segundo y el primer espectro es el espectro de transmisión de infrarrojos de la muestra. El cociente equivale a calcular P/P_o para hallar la transmitancia. P_o es la irradiación recibida en el detector después de atravesar la referencia, y P es la irradiación recibida después de pasar por la muestra. La resolución del espectro es

aproximadamente igual (1/Δ) cm^{-1} en donde Δ es el retardo máximo. Si el desplazamiento del espejo es ±2 cm, el retardo del detector es de ± 4 cm y la resolución de 1/(4cm).

El intervalo de longitudes de onda del espectro está determinado por la forma como se registra el interferograma. Cuanto más juntos están los datos que se registran mayor puede ser el intervalo de longitudes de onda del espectro. Para cubrir un intervalo de Δv números de onda, es preciso que se obtenga el interferograma con un intervalo de δ= 1(2Δv).

Figura 3 Esquema de un espectrómetro de IR con transformada de Fourier **[53]**

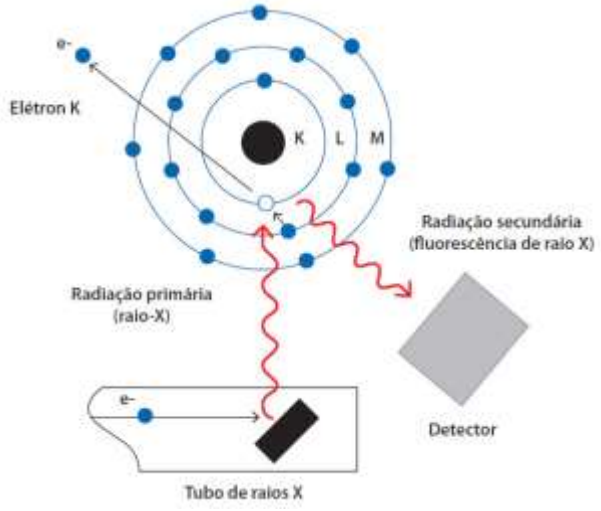


1.2.1.3 Fluorescencia de rayos X (FRX)**.** La técnica FRX es un método analítico no destructivo y respetuoso con el medio ambiente, que permite determinar todos los

elementos desde berilio a transuranio de forma cualitativa y cuantitativa en muestras sólidas y líquidas (Uhlig, 1995).

La técnica se basa en las transiciones de electrones en los átomos que se producen cuando se incide radiación electromagnética de energía específica, produciendo una excitación del átomo pasando de un estado basal a un estado inestable, provocando transiciones en diferentes estados energéticos, siendo únicos para cada tipo de elemento **[43]**. Para que dé el proceso de fluorescencia, el elemento debe absorber un fotón altamente energético, por lo que los electrones más cercanos al núcleo (capas K o L) son expulsados, provocando que los electrones de las capas adyacentes llenen el espacio vacante emitiendo energía en forma de radiación de rayos X.

Figura 4 Esquema de un equipo FRX **[64]**



1.3 BACTERIAS DE ESTUDIO

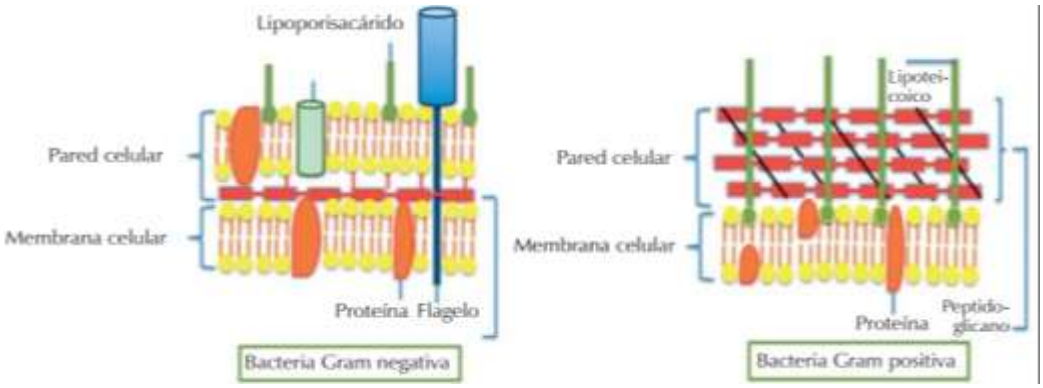
Considerando que el principal medio de propagación de enfermedades patógenas es el agua, se hace necesario definir ciertos bioindicadores microbiológicos que permitan determinar la calidad de la misma; generalmente se escogen microorganismos con comportamiento similar al patógeno que será objeto de

estudio, los cuales deben cumplir ciertas requisitos como estar ausente en las matrices de estudio, ser igual o más resistente a factores externos que el patógeno de estudio y deben ser representativas de una familia de bacterias **[54]**.

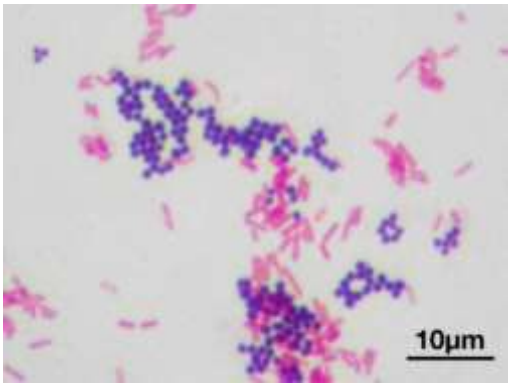
Si se considera el amplio reino de las bacterias, una de las principales clasificaciones corresponde al resultado que éstas presentan frente al test de tinción de Gram y que están relacionadas con las características de la pared celular y membrana celular de la bacteria, como se muestra en la **Figura 5 [39]**. Así, la *Escherichia coli* es una de representante de las bacterias Gram negativa y la *Staphylococcus aureus* es una de representante de las bacterias Gram positiva.

Figura 5 Bacterias Gram negativas y Gram positivas **[39]**

a) *Diferencias estructurales*



b) *E coli (Gram negativa) – S aureus (Gram negativa)*



*Tomado de: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gram_stain_01.jpg – Fecha de consulta: Enero 14 de 2017

1.3.1 Escherichia coli. E. coli es una bacteria común en el tracto gastrointestinal de seres de sangre caliente. Debido a su elevada presencia, suele utilizarse como indicador de contaminación fecal en evaluaciones de inocuidad de alimentos y agua.

Aunque la mayoría de las *E. coli* son inofensivos cuando se encuentran en el tracto intestinal, existen cepas patógenas que son capaces de provocar enfermedades mediantes mecanismos como la producción de toxinas, la adhesión e invasión de células huéspedes, la interferencia con metabolismos celulares y la destrucción de tejidos.

Estas bacterias tienen la capacidad de intercambiar material genético a través de plásmidos y bacteriófagos, lo que le permite adaptarse a nuevos entornos **[24]**.

Es importante el estudio de estas cepas bacterianas ya que pueden causar diarrea, síndrome urémico hemolítico, colitis hemorrágica y cuadros de disentería **[55]**.

1.3.2 Staphylococcus aureus. S. aureus es un agente patógeno que forma parte de la familia Microccocaceae el cual contiene más de 30 cepas diferentes; es un coco gram positivo, inmóvil y no forma esporas. Posee un alto grado de patogenecidad y se atribuye a una gran cantidad de enfermedades como neumonía, infección del tracto urinario, intoxicaciones al liberar enterotoxinas, septicemia, impétigo y fiebres **[42].**

Casi todas las cepas producen cuatro hemolisisnas (α, β, γ y δ), nucleasas, proteasas, lipasas, hialuronidasas y colagenasa que ayudan a degradar los tejidos del huésped para convertirlos en nutrientes; además estas presentan un amplio rango de resistencia a antibióticos, que se debe al intercambio horizontal de genes que son transportados por plásmidos, transposones y secuencias de inserción **[42]**.

2. MARCO DE ANTECEDENTES

En la actualidad no se han encontrado reportes de estudios en donde se realicen de manera conjunta la modificación de las fases mineralógicas de la arcilla para formar estructuras zeolíticas y posterior a ello se incluyan los iones plata para evaluar su actividad biocida. En la literatura se han reportado estudios individuales donde se utiliza arcilla como precursor en síntesis de zeolitas y estudios de zeolitas como intercambiadores iónicos de ion plata.

El uso de arcilla como precursor en la síntesis de zeolitas data de hace varios años ya que es una de las principales fuentes de silicio y aluminio, los cuales son los principales elementos que forman estos tipos de estructuras, de este modo se han desarrollado diversos trabajos en este campo como el reportado en 1985 por Drag y colaboradores donde sintetizó las zeolitas de tipo A, X y Y de relaciones molares Si/Al en los crudos de reacción desde 2 hasta 19,8 a partir de los materiales arcillosos *halloisita, caolinita* y *montmorillonita*, los precursores se calcinaron a altas temperaturas y posteriormente se disolvieron en soluciones de hidróxido de sodio para finalmente precipitar las zeolitas obtenidas por procesos de cristalización hidrotérmica **[20]**.

En 1994 Ghost y colaboradores reportaron que a partir de arcillas diatomáceas calcinadas a través de un método de síntesis hidrotérmica, obtuvieron la zeolita tipo A con relación molar Si/Al de 1,34 logrando optimizar los parámetros de síntesis obteniendo los mejores resultados a temperatura entre 90-110°C y con tiempos de reacción que varían de 8 a 52 horas **[31]**. En 2003 Sung-Reol y colaboradores informaron la síntesis de zeolitas tipo sodalita por rutas sintéticas no hidrotérmicas, a partir de la mezcla de un gel sólido de *montmorillonita* y NaOH sólido produciendo una transformación sólido-sólido de la matriz de aluminosilicato y el crecimiento de

cristales por reordenamiento de los núcleos deslocalizados, bajo condiciones de síntesis leves a temperatura ambiente **[61]**.

En el año 2006 Belver y colaboradores reportaron la síntesis de zeolitas K-F utilizando *caolín* como material precursor, el cual inicialmente se calcinó para obtener *metacaolín* y posteriormente se realizó un tratamiento alcalino utilizando hidróxido de potasio en solución por 24 horas **[11]**. En el año 2011 Duan y colaboradores informaron sobre el uso de arcilla *caolín* para la síntesis de zeolita beta, en este trabajo el precursor se trató previamente con soluciones ácidas con el fin de aumentar la cristalinidad y pureza del material, a continuación se sintetizó zeolita beta *in situ* a través de un método de cristalización hidrotérmica a 170°C por tiempos superiores a 16 horas **[21]**.

En el año 2014 Musyoka y colaboradores reportaron el uso de bentonita, arcilla blanca y arcilla roja de origen sudafricano en procesos de síntesis de diferentes tipos de zeolitas, en especial zeolitas X e hidroxisodalitas, a través de métodos hidrotérmicos alcalinos convencionales, demostrando que con el control adecuado en los procesos de síntesis se pueden obtener productos de alta calidad **[46]**. El año 2015, García y colaboradores sintetizaron cristales de zeolita A utilizando como precursores *montmorillonita* y arcilla *caolinita* a través del método de fusión alcalina **[28]**. También en este año se reportó la síntesis de zeolita tipo Faujasita a partir de arcilla *ilítica* de origen tunecino y su uso en la absorción de metales pesados Cu(II), Cr(III) y Co(II), trabajo realizado por Ouled y colaboradores **[48]**.

Existen diferentes materiales de soporte que permiten incorporar iones Ag^{+}, aprovechando de este las propiedades como agente biocida; entre los que se destacan los polímeros, óxidos de metales, sílice, arcillas, heterociclos orgánicos y zeolitas. Entre los diversos estudios se encuentra el realizado por Duran y colaboradores donde estudian el mecanismo de la actividad antimicrobiana de nanopartículas plata con heterociclos en competencia con los iones plata

demostrando mayor actividad cuando emplean nanopartículas **[22]**. Ferreira y colaboradores han investigado sobre proceso de dopaje de zeolitas comerciales FAU tipo X (Si/Al: 1.6) y Y (Si/Al: 2.8) con iones plata a través de mecanismos de intercambio iónico, una vez se caracterizaron los materiales por diferentes técnicas instrumentales (DRX, FRX, FT-IR) se analizó el potencial antimicrobiano frente a cepas E. coli y B. subtilis, donde se encontró que aunque ambos materiales presentan buenas propiedades antimicrobianas, las zeolitas-Ag+ tipo Y presentan valores menores de mínimo de concentración inhibitoria comparado con las tipo X **[25]**. Loh realiza una recopilación sobre los sistemas poliméricos antibacteriales donde destacan matrices poliméricas del tipo Polirotaxanos y polipseudorotaxanos, construidos a partir de complejos de inclusión de polímeros covalentes con huéspedes macrocíclicos donde se ancla el ion plata a través de interacción de la nube Pi del taxano con los orbitales *d* disponibles **[38].**

En la actualidad se ha demostrado que los materiales inorgánicos antimicrobianos presentan ventajas sobre los materiales orgánicos antimicrobianos tradicionales, principalmente por la estabilidad química, resistencia térmica, seguridad en su uso y periodos de acción de larga duración **[25]**.

Uno de los representantes de materiales inorgánicos que cumplen con las propiedades para ser un material antimicrobiano estable son las zeolitas de las cuales se han realizado se han realizado estudios en procesos de intercambio iónico con cationes plata y su uso como agentes biocidas como el reportado en el año 2005 por Leyva y colaboradores donde se estudió la capacidad de intercambio que presenta la clinoptilolita con una solución sintética de cationes Ag(I) a diferentes condiciones de pH, encontrado que la capacidad de intercambio del material es casi la mitad del valor teórico **[36]**; también en el año 2014 el Grupo de Investigación en Química Estructural de la Universidad Industrial de Santander reportó a través de un trabajo de grado la síntesis de zeolita LTA-Ag a partir de materiales precursores

reciclados y el estudio exploratorio de este material como agente biocida frente a cepas de *E. coli* y *S. aureus* **[2]**.

3. HIPÓTESIS

A partir de muestras de arcilla obtenida de un proceso de producción de ladrillos, es posible obtener nuevos materiales arcilla – zeolita - Ag^{+} con propiedades bactericidas y antibacteriana frente a cepas de *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*; modificando las fases mineralógicas de la arcilla a través de métodos de síntesis hidrotérmica alcalina de zeolitas y procesos de intercambio iónico.

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar nuevos materiales cerámicos arcilla – zeolita - Ag^{+} que presenten actividad biocida contra las bacterias *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* contaminantes del agua potable.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las condiciones de síntesis hidrotérmica alcalina con las bases NaOH, KOH y NH_4OH para formar fases de zeolitas de alta relación molar Si/Al en muestras de arcilla.
- Realizar procesos de intercambio iónico en materiales zeolíticos sintetizados utilizando soluciones sintéticas de $AgNO_3$.
- Caracterizar estructural, morfológica y químicamente los materiales arcilla-zeolita-Ag^{+} sintetizados.
- Caracterizar estructural y morfológica la capa depositada de zeolita – Ag^{+} de los ladrillos recubiertos.
- Determinar la concentración mínima inhibitoria y la concentración mínima bactericida de los materiales arcillosos – zeolíticos – Ag^{+} sintetizados frente a cepas de *E.Coli* y *S. aureus.*

5. METODOLOGÍA

5.1 RECOLECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

5.1.1 Arcillas. Las muestras de arcilla fueron recolectadas de la planta de insumos de arcilla LADRILLOS Y TUBOS, ubicada en la vía Girón – Santander- Colombia. Estas muestras fueron tomadas al inicio del proceso de producción, en el proceso de moldeado y al concluir el proceso de cocción. Se codificaron como **PCA1**, **PCM1** y **PCC1** respectivamente. Las muestras fueron caracterizadas por las técnicas, Difracción de rayos X de muestras policristalinas (DRXP), Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR).

5.1.2 Silicio post-consumo. El silicio de desecho fue obtenido del empleado en las columnas cromatográficas del laboratorio de síntesis orgánica de la Universidad Industrial de Santander (LSO), se les aplicó el protocolo de recuperación reportado por Teixeira **[63],** se le eliminaron los algodones, insectos e impurezas de mayor tamaño, seguido de 4 lavados con etanol dejando que fluya a través de ella a modo columna, a continuación se depositó la sílice en un recipiente amplio y se le adicionó 65,0mL de H_2O_2 20% p/v, por cada 100,00g de muestra. Por último, se expuso la sílice por 14 horas al sol, se lavó con abundante agua y se secó a 500°C por 24 horas. El sólido se rotuló como **PCS1**, se molturó y se caracterizó por Difracción de Rayos X de muestras Policristalinas (DRX).

5.1.3 Aluminio reciclado. Como precursor de aluminio se empleó papel aluminio de desecho recolectado de los puestos de comidas rápidas locales, se lavó y secó manualmente, luego se disminuyó el área por procesos de picado manual para su posterior tratamiento. La muestra fue codificada como **PCL1** y caracterizada por difracción de Rayos X de muestras Policristalinas (DRX).

5.2 EXTRACCIÓN DE SILICIO MEDIANTE TRATAMIENTO BÁSICO

5.2.1 En Arcillas. Se emplearon soluciones alcalinas de NaOH, KOH y NH_4OH con 3 concentraciones diferentes las cuales fueron 3M, 4M y 5M. En nueve autoclaves de teflón se mezcló 4,00g de cada materia prima precursor (**PCA1** – **PCM1** – **PCC1**) con 40,0ml de la solución extractora, inicialmente la mezcla se agitó por 30min a 750rpm seguido de un calentamiento a 90°C – 750rpm por 6h, finalmente se filtraron los sistemas; los filtrados obtenidos se guardaron a 18°C en oscuridad y los sólidos se lavaron con agua tipo 1, se secaron a 90°C por 24h y se caracterizaron por DRX y FRX. Los códigos productos sólidos obtenidos para cada arcilla luego del tratamiento alcalino con las 3 bases y las 3 concentraciones se muestran en la **Tabla 3**.

Tabla 3 Codificación de los productos obtenidos (filtrado-sólido) después del proceso de extracción para cada arcilla con las bases NaOH, KOH y NH_4OH.

Precursor / Extractor	PCA1	PCM1	PCC1
NaOH 3M	PCA17	PCM17	PCC17
NaOH 4M	PCA18	PCM18	PCC18
NaOH 5M	PCA19	PCM19	PCC19
KOH 3M	PCA20	PCM20	PCC20
KOH 4M	PCA21	PCM21	PCC21
KOH 5M	PCA22	PCM22	PCC22
NH_4OH 3M	PCA23	PCM23	PCC23
NH_4OH 4M	PCA24	PCM24	PCC24
NH_4OH 5M	PCA25	PCM25	PCC25

5.2.2 En sílice recuperada. Se pesaron 63,02g de sílice la cual se agregó a un balón fondo redondo de 1L, se agregaron 700ml de NaOH 3M, con agitación de 750rpm por 15min, al terminar el tiempo de agitación se calentó el sistema a ebullición por 3h, una vez concluyó el tiempo de reacción se filtró el sistema, el filtrado obtenido **SCS1** se guardó a 18°C en oscuridad y el sólido remanente se lavó con agua tipo 1, se secó a 90°C por 24h, se molturó y se caracterizó por DRX.

5.2.3 En aluminio reciclado. Utilizando soluciones alcalinas de NaOH, KOH, NH_4OH/NaOH (30/70) y NH_4OH/KOH (30/70) de concentración 5M, en un Erlenmeyer se mezcló 2,03g de papel aluminio reciclado con 25,0ml de la solución extractora, se agitó manualmente hasta completar la solubilización del aluminio y finalizar el desprendimiento de hidrógeno, finalmente se filtraron los sistemas, se lavaron los precipitados con agua tipo 1 y se secaron a 90°C por 24h. Las soluciones obtenidas se codificaron **ACE1** a la obtenida con NaOH, **ACE2** a la obtenida con KOH, **ACE3** a la obtenida con NH_4OH/NaOH (30/70) y **ACE4** a la obtenida con NH_4OH/KOH (30/70). Cada uno de los filtrados se cuantificó por Absorción Atómica (AA) para determinar la cantidad de aluminio solubilizado.

5.3 SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Buscando aumentar la relación molar Si/Al en las estructuras de interés, se realizó la síntesis a partir de las soluciones de aluminio y silicio obtenidas en la etapa anterior, mezclando las dos soluciones gota-gota en un autoclave de teflón de 65,0ml, variando las relaciones molares en el crudo Si/Al, adicionando solventes orgánicos e incluyendo plantillas orgánicas. Los crudos se mantuvieron en agitación constante y se aplicaron las condiciones específicas para la obtención de las dos zeolitas tipo Faujasita y NaP de interés.

5.3.1 Manteniendo condiciones establecidas en el grupo de investigación GIQUE. Siguiendo los protocolos establecidos para la síntesis de zeolitas Faujasitas y NaP en trabajos realizados por el grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE); se sintetizó la zeolita tipo Faujasita mezclando en un autoclave gota a gota 10,0ml de solución de aluminio con 30,1ml de silicato de sodio manteniendo una relación molar en el crudo de reacción de Si/Al: 2,4; la mezcla obtenida se agitó por 30min a 750rpm, una vez concluyó el tiempo de agitación, al sistema se le aplicó un tiempo de envejecimiento a temperatura ambiente por 24h. Al finalizar el envejecimiento la mezcla tuvo un tiempo de reacción a 90°C por 16h, finalmente se

filtró el sistema, el sólido se secó a 60°C, se rotuló como **FCZ1** y fue caracterizado por DRX **[6]**.

En el caso de la síntesis de la Zeolita NaP, se realizó en un autoclave mezclando gota a gota 1,0ml de solución de aluminio con 38,8ml de silicato de sodio manteniendo una relación molar en el crudo de reacción de Si/Al: 25; la mezcla obtenida se agitó por 30min a 750rpm, se le aplicó un tiempo de envejecimiento a temperatura ambiente por 24h y un tiempo de reacción a 90°C por 216h adicionando cada 24 horas 1,0ml de solución de aluminio. Finalmente se filtró el sistema y el sólido fue secado a 60°C, rotulado como **NCZ1** y caracterizado por DRX **[4].**

5.3.2 Adición de solventes orgánicos en el medio de reacción. Utilizando como precursores solución de aluminio y solución silicato de sodio, en 4 autoclaves se mezclaron los precursores manteniendo una relación molar Si/Al de 5, completando un volumen de crudo 60% del volumen del autoclave, una vez se realizaron las mezclas se agregó 10% de solvente orgánico metanol, etanol, agua y acetona respectivamente; las mezclas obtenidas se agitaron por 30min a 750rpm, una vez concluyó el tiempo de agitación, se aplicó envejecimiento por 24h seguido de un tiempo de reacción a 90°C por 24h; finalmente se filtraron los sistemas, se secaron los sólidos a 60 °C, se codificaron como **ZCS6** (metanol), **ZCS7** (Etanol), **ZCS8**(agua) y **ZCS9** (acetona) en correspondencia a cada solvente orgánico y se caracterizaron por DRX.

5.3.3 Inclusión de plantillas orgánicas

5.3.3.1 Variación de relación molar Si/Al en el crudo de reacción**.** Utilizando soluciones precursoras de silicato de sodio y solución de aluminio, en 6 autoclaves se mezclaron los precursores variando la relación molar Si/Al de 5 **(ZCY17)**, 6 **(ZCY18)**, 7 **(ZCY19)**, 8 **(ZCY20)**, 9 **(ZCY21)** y 10 **(ZCY22)**; manteniendo un volumen de crudo del 40% del volumen del autoclave, una vez se realizaron las mezclas se agregó el 20% en volumen de solución ácido acético, las mezclas obtenidas se

agitaron por 30min a 750rpm, una vez concluyó el tiempo de agitación, a los sistemas se dejaron reaccionar a 90°C por 24h. Al finalizar se filtraron los sistemas, se codificaron los sólidos obtenidos como **ZCY17, ZCY18**, **ZCY19**, **ZCY20**, **ZCY21** y **ZCY22** en correspondencia a cada relación molar en el crudo y se caracterizaron por DRX.

5.3.3.2 Variación de la concentración de la plantilla orgánica**.** Con base en los resultados obtenidos en los estudios realizados en el ítem 5.3.3.1 se realizó la síntesis con relación Si/Al: 9 empleando soluciones de aluminio y silicio, variando los porcentajes de ácido acético 3M en 10 **(ZCY23)**, 20 **(ZCY24)**, 30 **(ZCY25)** y 40% **(ZCY26)** del volumen del autoclave, se agitaron a 750 rpm por 30 min. Posteriormente, la reacción se mantuvo a 90°C por 24h, se filtraron los sistemas, los sólidos fueron secados a 60°C y se rotularon como **ZCY23**, **ZCY24**, **ZCY25** y **ZCY26** en correspondencia al porcentaje de ácido acético 3M empleado. Los sólidos fueron caracterizados por DRX.

5.3.3.3 Estudio de la influencia de solventes orgánicos en crudos de reacción con plantilla orgánica**.** A partir de los resultados obtenidos en la etapa 5.3.3.2. se escogieron las condiciones para la síntesis manteniendo una relación molar Si/Al:9, 20% de ácido acético con relación al volumen del crudo y 10% de cada solvente orgánico, heptano, etanol y acetona. Se agregaron los precursores de aluminio y silicio en solución gota a gota completando un 40% del volumen total, manteniendo agitación a 750rpm por 30min. Se dejó reaccionar durante 24h a 90°C y finalmente los sistemas se filtraron. Los sólidos se secaron a 60°C, se rotularon como **ZCY30** (heptano), **ZCY31** (etanol) , **ZCY32** (acetona) y se caracterizaron por DRX.

5.4 INCLUSIÓN DEL ION PLATA - INTERCAMBIO IÓNICO DE PLATA EN ZEOLITAS DE BAJA Y ALTA RELACIÓN Si/Al

En la etapa de inclusión del ion plata se realizó intercambio iónico en los materiales sintetizados bajos las condiciones normales empleadas en el grupo GIQUE para **NZC1** (NaP) (**Amaya, 2014**), **FCZ1** (FauX) (Aparicio,2014) y para el material de alta relación **ZCY31** (NaP) sintetizado en este trabajo. Se emplearon 3 balones de 250ml, a cada uno se le agregó 1,00g de zeolita, seguidamente se agregaron a cada sistema 200ml de NH_4Cl 0.02M, las mezclas obtenidas se agitaron por 2h a 750rpm y los sólidos obtenidos se secaron a 60°C. Este procedimiento se realizó 5 veces para incrementar el material. Los sólidos obtenidos se rotularon como **NCZ2** para la zeolita NaP con amonio y como **FCZ2** para la zeolita Faujasita con amonio, zeolitas de baja relación; e **ICN1** para la zeolita NaP de alta relación molar. Estos materiales intercambiados se comprimieron formando pastillas, las cuales se calcinaron a 300°C por 14h y se codificaron como **NCZ3**, **FCZ3** e **ICN2** correspondientemente.

Finalmente, en 3 balones de 100ml se pesaron 0.30g de cada zeolita calcinada y se activaron a 300°C por 30min cambiando a atmosfera de argón. Al terminar el tiempo de activación se enfriaron los sistemas hasta temperatura ambiente, se agregó 75,0ml de AgNO3 0.02M y se agitó por 2h a 50°C y 750rpm, finalmente se filtró cada sistema. Los sólidos obtenidos se codificaron como **NCZ4**, **FCZ4** e **ICN3**. Todos los sólidos intermedios y el producto final fueron caracterizados por DRX.

5.4.1 Recubrimientos de Ladrillos

5.4.1.1 Fabricación de ladrillos – probetas de laboratorio**.** Esta etapa se desarrolló con base en la información teórica descrita previamente. Como precursor se emplearon 1000,0g de **PCA1** el cual fue pulverizado y tamizado a través de una malla Mesh 400, la arcilla se mezcló lentamente con 250g de agua en un volumen de 4L y se amasó manualmente por 3.5h hasta lograr formar una masa de

contextura pastosa homogénea, durante el tiempo de amasado se incorporaba cada 30min 8,0ml de agua; empleando moldes de madera (3X3X1 cm^3) se dio forma a la pasta aplicando presión manual. Este proceso se realizó por triplicado hasta obtener más de 100 probetas de estudio, las cuales se secaron a condiciones ambientales de la ciudad (Temp: 24-28°C, humedad relativa: 55-75%) por 20 días.

5.4.1.2 Recubrimiento de probetas con material zeol**ítico.** Con 1,00g de la zeolita sintetizada e intercambiada con plata **ZCY31** se preparó una suspensión con 40,0mL de agua tipo 1, empleando ultrasonido a 1000Htz por 40minutos y 40°C; posteriormente, con ayuda de un pincel de 0,5cm se depositó una capa de la mezcla sobre 30 ladrillos modelo sin cocción preparados en el laboratorio, luego, cada uno de los bloques fue sometido a la siguiente rampa de calentamiento entre 25 a 150°C a 5°C por minuto, manteniéndose isotérmicamente a 150°C por 24h; después, entre 150 a 400°C a 2°C por minuto manteniendose a 400°C por 72h y por último, entre 400 a 1400°C a 2°C por minuto manteniendose en 1400°C por 120h. Para enfriar, se aplicó la misma rampa; las probetas cocidas se codificaron como **LCN1**.

El mismo proceso de cocción se realizó para 30 ladrillos modelo – blanco, los cuales se codificaron como **LCB1**; este proceso se hizo junto a las probetas impregnadas con material zeolítico.

5.5 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES BIOCIDAS DE LADRILLO RECUBIERTO CON ZEOLITA-Ag^+

Estos procedimientos se basaron en información teórica reportada en los trabajos de Martínez y col **[40]**, Wayne **[68]** y Paredes **[49]**.

5.5.1 Determinación de la concentración mínima inhibitoria (CMI) - Método en caldo. Él método se realizó en placas multipocillo de ELISA, inició con la preparación de un preinóculo *E. coli* O157:H7 en caldo Luria-Bertani (LB) a 37°C,

200rpm por 14h, hasta obtener una concentración bacteriana de 4,6x10^8UFC/mL. Al mismo tiempo, se preparó un preinóculo de *S. aureus* resistente a Meticilina (SARM) en caldo Muller-Hilton (MH), bajo las mismas condiciones hasta obtener una concentración bacteriana de 7x10^8UFC/mL. Seguidamente, se estudió la cinética de crecimiento empleando 100µL de los inóculos bacterianos por 9h en microplacas que contenían **LCN1** (Lad-NaP-Ag+) y **LCB1** (Lad-blc) a diferentes concentraciones (entre 0,25 y 100 µ/mL partiendo de un patrón de 200ppm), a 37°C y con una agitación de 200rpm. La caracterización fue hecha en un espectrofotómetro lector de microplaca ELISA (Biorad, imarck) a 595nm, definiendo la CIM como la menor concentración del material que produce una inhibición en el crecimiento de la bacteria. Los valores de CMI99 y CMI50 corresponden a las dosis que inhiben el 50 y 99% del crecimiento bacteriano respectivamente.

5.5.2 Determinación de concentración mínima bactericida (CMB). Basados en los resultados obtenidos de CMI, se determinó la CMB; utilizando los cultivos de E. coli O157:H7 y S. aureus que fueron inhibidos por los materiales **LCB1** (Lad-bcl) y **LCN1 (**Lad-NaP-Ag+). Se tomaron muestras de estos cultivos y se inocularon en un caldo de cultivo - infusión de cerebro-corazón (Brain Heart Infusion (BHI)). Los cultivos fueron llevados a cabo en tubos de Eppendorf a 37°C por 12h.

Posterior a esto, se tomó una alícuota de cada tubo y se realizó una siembra en superficie de cajas Petri con BHI agar, con el fin de confirmar el efecto bactericida donde no hubo crecimiento de bacterias. El valor de la CMB corresponde a aquella concentración donde el 100% del crecimiento bacteriano fue inhibido completamente comparando con el control positivo.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 RECOLECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

6.1.1 Arcillas. Las muestras recolectadas en la planta de arcilla fueron analizadas por DRXP, realizando un análisis cualitativo empleando el software comercial Search Match. La primera muestra analizada fue la que inicia el proceso de producción **PCA1**, como características generales del material ésta presenta una distribución de tamaño de partícula heterogénea, que va desde aglomerados formados por partículas de grano fino en micras a pequeñas rocas que pueden tener diámetros alrededor de 2mm. Debido a la heterogeneidad de la muestra, fue necesario hacer un tratamiento de molienda previo, para luego, ser analizada por DRX. El perfil de difracción con el análisis cualitativo obtenido se observa en la **Figura 6**, en él se identificó en mayor proporción la fase *cuarzo*, acompañada de aluminosilicatos como la *moscovita*, *caolinita* y óxidos de hierro como la *wuestita,* estas fases son típicas en los materiales arcillosos y generalmente se encuentran en la fracción gruesa **[37]**; también se detectaron fases de óxidos mixtos como el óxido de hierro y potasio, aluminosilicato de magnesio y potasio y *titanomagnetita,* que podrían ser fases características propias de la región donde se tomó la muestra. El resumen de las fases presentes en el perfil de DRX se encuentra en la **Tabla 4**.

Figura 6 Análisis cualitativo de los perfiles - arcilla inicio del proceso **PCA1** y arcilla moldeada **PCM1**.

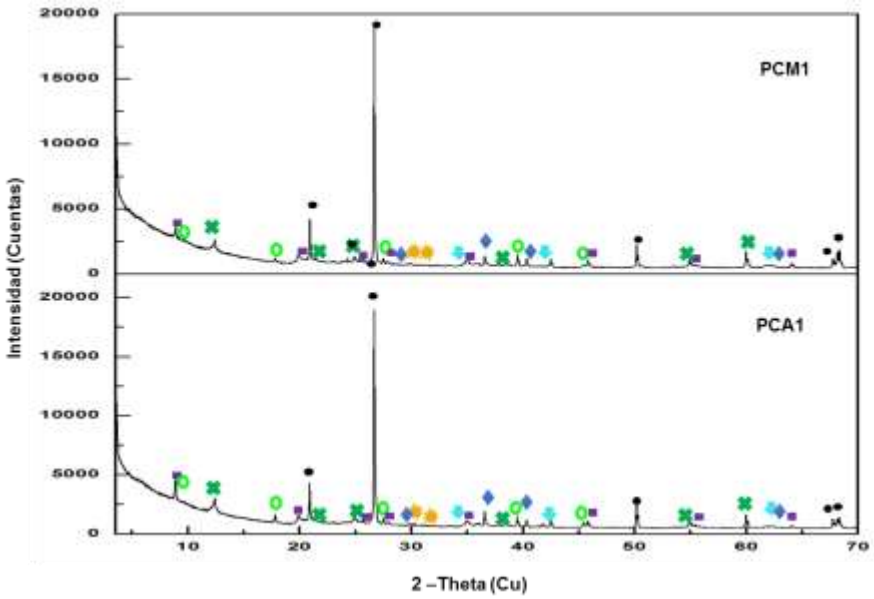


Tabla 4 Resumen fases cristalinas presentes en el perfil de DRX de la muestra de arcilla **PCA1** y **PCM1**.

	Nombre	**PDF**	**Formula**
●	*Cuarzo*	85-0795	SiO_2
✖	*Caolinita*	89-6538	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$
■	*Moscovita*	80-0742	$(K_{0,82}\,Na_{0,18})\,(Fe_{0,03}Al_{1,97})\,(AlSi_3)\,O_{10}\,(OH)_2$
▼	*Wuestita*	89-0687	FeO
✸	Óxido de Hierro y potasio	48-0692	$K_6\,Fe_2\,O_5$
○	Aluminosilicato de Potasio y Magnesio	40-0020	$K(\,Mg,Al\,)_{2,04}\,(\,Si_{3,34}Al_{0,66})\,O_{10}\,(OH)_2$
◆	*Titanomagnetita*	75-1376	$Fe_{2,50}\,Ti_{0,50}\,O_4$

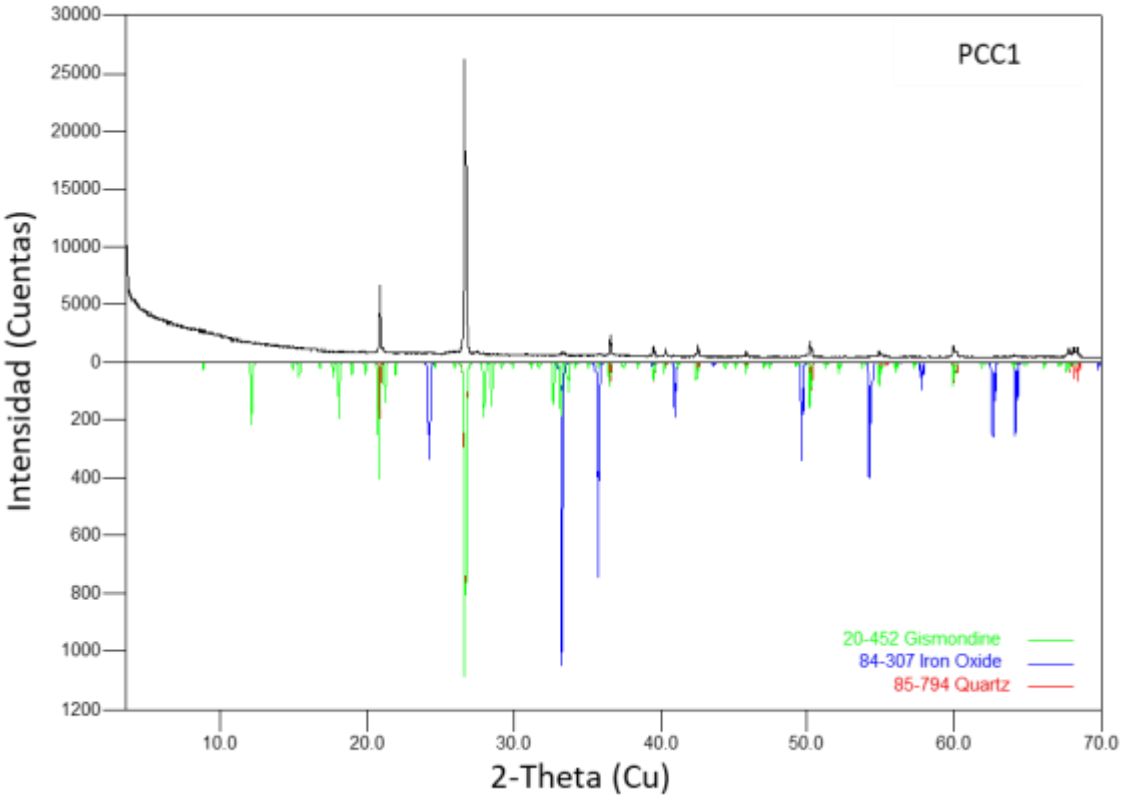
Respecto a la muestra **PCM1** recolectada en el proceso de moldeado, ésta se conformaba principalmente por pequeños bloques secos, los tamaños de partículas variaban desde polvos en micras hasta bloques de área 9 cm^2, debido a la heterogeneidad de la muestra fue necesario hacer un proceso de molienda por lo que el análisis cualitativo del material pulverizado se presenta en la **Figura 6**, en éste se observa la permanencia de las fases cuarzo *moscovita*, *caolinita*, aluminosilicato de magnesio y potasio, óxido de hierro y potasio y *titanomagnetita*; siendo las mismas fases cristalinas que presenta la arcilla **PCA1 (Tabla 4)**. Este resultado es coherente ya que en los materiales solo difiere el grado de hidratación siendo mayor para el **PCM1**.

La tercer muestra analizada corresponde a arcilla luego del proceso de cocción **PCC1**, como características del material, ésta estaba formado principalmente por bloques cocidos cuyas áreas variaban desde $1cm^2$ hasta $9cm^2$, superficialmente se observaban pequeñas rocas con diámetros no superiores a 5mm; debido a la heterogeneidad de la muestra fue necesario hacer un proceso de molienda, por lo que el análisis cualitativo del material pulverizado se presenta en la **Figura 7**, en éste se observa un incremento en las cuentas de la fase cuarzo y una aparición de fase de óxido de hierro, las cuales se presentan en la **Tabla 5**, los cuales son atribuido a la perdida de estructura de los aluminosilicatos y la transición a fases óxidos, que se forman en los tratamientos a altas temperatura que ocurre en el proceso de cocción entre los 900 a 1300°C.

Tabla 5 Resumen fases cristalinas presentes en el perfil de DRX de la muestra de arcilla **PCC1**.

Nombre	**PDF**	**Formula**
Cuarzo	85-0795	SiO_2
Óxido de Hierro	84-0308	Fe_2O_3
Gismondina	20-452	$Ca_2(Si_4Al_4)O_{16}{\cdot}8H_2O$

Figura 7 Análisis cualitativo de la arcilla cocida **PCC1**.



Los resultados de contenido de volátiles de los tres materiales se reportan en la **Tabla 6**; en ésta se observa que la muestra **PCC1** es el material con menor porcentaje de masa volátil, esto es un resultado coherente ya que es el único material que ha sido tratado a través de un proceso térmico fuerte, elevando la temperatura interna a valores superiores de 1300°C (Temperatura reportada en el proceso de producción); respecto a las muestras **PCA1** y **PCM1**, no se observa una diferencia significativa entre los porcentajes de composición volátil -sólido, aun así, la pequeña diferencia se puede atribuir a la inclusión de agua en los procesos de amasado.

Tabla 6 Porcentaje de volátiles – sólidos de los precursores arcilla

	Material volátil (%)	Material sólido (%)
PCA1	5,0	95
PCM1	6,0	94
PCC1	1,0	99

Los resultados del análisis elemental y óxidos de la fracción material sólido de las muestras **PCA1**, **PCA2** y **PCA3** obtenidos por la técnica FRX se muestran en la **Tabla 7**.

En general se observa que para los tres materiales, los principales elementos que lo componen corresponden a silicio, siendo el mayoritario con valores entre 69-74%, seguido por aluminio con valores entre 14-17% y hierro con valores entre 5,3-6,7%; incluyendo la masa aportada por los elementos potasio, titanio, magnesio, calcio y sodio, éstos 8 elemento aportan 99.4% de la masa total en las tres muestras; el 0.6% restante corresponde a 9 elementos más, que se encuentran en muy baja proporción (<0.2%).

Tabla 7 Comparación de composición en forma de óxidos de muestras de estudio.

	Elemento				Óxidos			Corteza terrestre (%)	Arcilla roja* (%)	Arcilla roja** (%)
	PCA1	**PCM1**	**PCC1**		**PCA1**	**PCM1**	**PCC1**			
Si	70,06	69,06	74,63	**SiO_2**	58,01	56,51	65,91	59,14	57,02	52,91
Al	17,07	17,04	13,86	**Al_2O_3**	24,96	24,63	21,62	15,34	19,15	26,71
Fe	6,04	6,66	5,27	**Fe_2O_3**	6,68	7,29	6,22	6,88	6,7	6,99
O	-	-	-	**H_2O**	5	6	1	1,15	3,45	2,5
K	3,04	3,16	2,85	**K_2O**	2,83	2,92	2,83	3,13	2,03	1,43
Ti	1,63	1,74	1,4	**TiO_2**	1,05	1,11	0,96	1,05	0,91	0,94
Mg	0,93	1,04	0,85	**MgO**	0,6	0,66	0,58	3,49	3,08	0,54
Ca	0,49	0,56	0,45	**CaO**	0,27	0,3	0,26	5,08	4,26	0,54
Na	0,2	0,16	0,25	**Na_2O**	0,21	0,16	0,28	3,84	2,38	< 0,10
	99,46	99,42	99,56		99,61	99,58	99,66	99,1	98,98	92,56

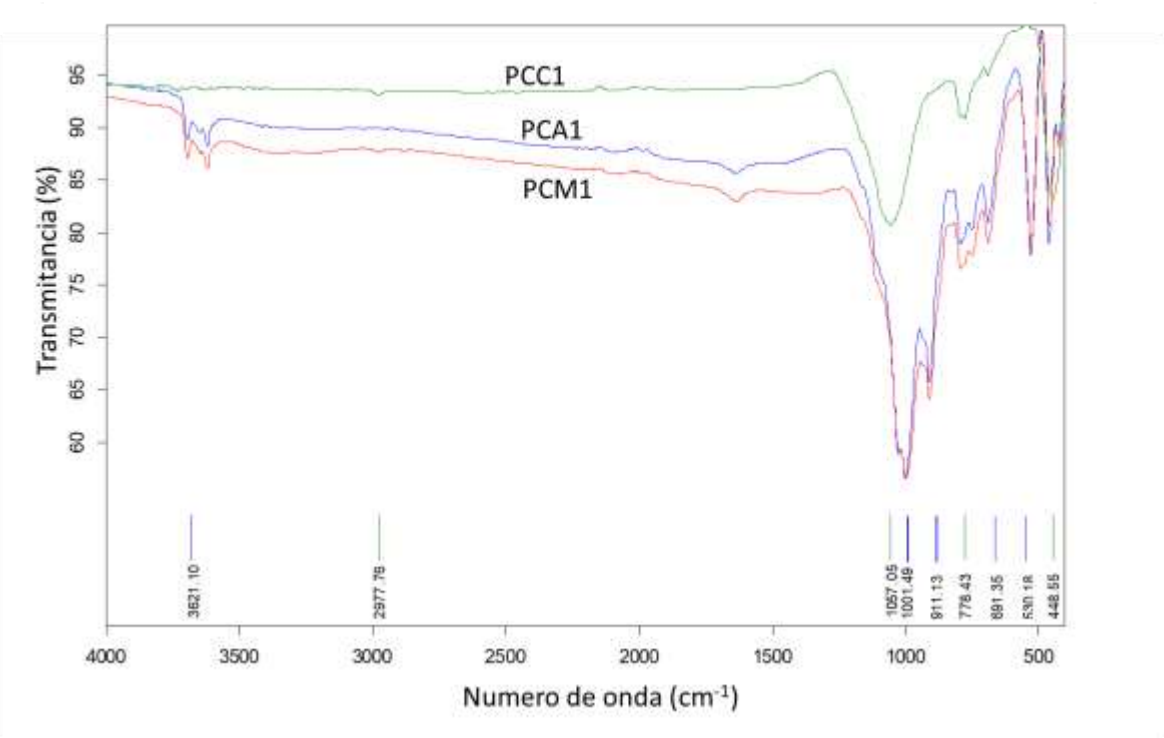
* Arcilla de origen español **[9]**

Arcilla de origen colombiano **[59]

Respecto a los óxidos, al ser comparados con los reportados en la literatura, se encontró que los valores de volátiles atribuidos principalmente a H_2O son superiores para las muestras de arcillas que inicia el proceso y que esta moldeada, cabe mencionar que en la fecha de muestreo el área de análisis se encontraba en temporadas de lluvias moderadas, por lo que la humedad relativa del ambiente fue alta, además, los materiales arcillosos tienen tendencia a absorber agua por las estructuras porosas que presentan sus minerales; los porcentajes de SiO_2 y Fe_2O_3 son similares en todos los casos exceptuando el valor de 7,29% de Fe_2O_3 en la muestra moldeada, este aumento puede ser un caso puntual relacionado a un batch de producción con arcilla enriquecida por fases como *titanomagnetita*, *wuestita* u óxido de hierro y potasio. Finalmente se observa que las muestras locales tienen contenido de aluminosilicatos más altos, lo que concuerda con el reporté de Santos y colaboradores donde la arcilla colombiana analizada tiene altos porcentajes de este tipo de fases.

La técnica de análisis espectroscópico de infrarrojo permite conocer características sobre grupos funcionales fundamentales basados en la rotación y vibración que estos presentan en las estructuras orgánicas e inorgánicas que componen el material; en la **Figura 8** se presenta la comparación de los espectros obtenidos para las muestras **PCA1**, **PCM1** y **PCC1**.

Figura 8 Comparación de los Infrarrojos de las muestras **PCA1, PCM1, PCC1.**



Claramente se observa una diferencia de forma de la arcilla cocida **PCC1** contra las arcillas **PCA1**, **PCM1**; la desaparición de señales a altos números de frecuencias entre 3500 y 3800 cm^{-1}; la caída de la señal entre 3000 y 3500 cm^{-1}; además del cambio en la región de la “huella digital” desapareciendo un gran número de señales.

Los espectros de infrarrojo obtenidos para la muestras **PCA1 y PCM1** tomados en la región del infrarrojo medio, permiten observar dos zonas de detección principales, una entre 3500 y 3800 cm-1, estas vibraciones corresponde a estiramientos de los enlaces O-H estructurales, los altos valores en 3800cm-1 corresponden a externos y los valores bajos de 3600cm-1 son de los enlaces internos **[15]**, entre 3000 a 3500cm-1 se observa una leve elevación del espectro, ésta se atribuye a moléculas de agua que generalmente se detecta en este intervalo y que son parte de la composición del material; la segunda zona a valores menores

de 1100cm-1 corresponde a la “huella del material”, en esta zona se observan 7 señales principales las cuales se analizan en la **Tabla 8**. La principal diferencia entre las muestras **PCA1** y **PCM1** se observa entre 3000 y 3500cm-1 donde la base del perfil sube a valores de transmitancia más bajos, esto se atribuye a la mayor cantidad de agua que presenta el material.

Tabla 8 Análisis de IR zona de huella **PCA1 y PCM1. [15] [50] [35]** [**42**]

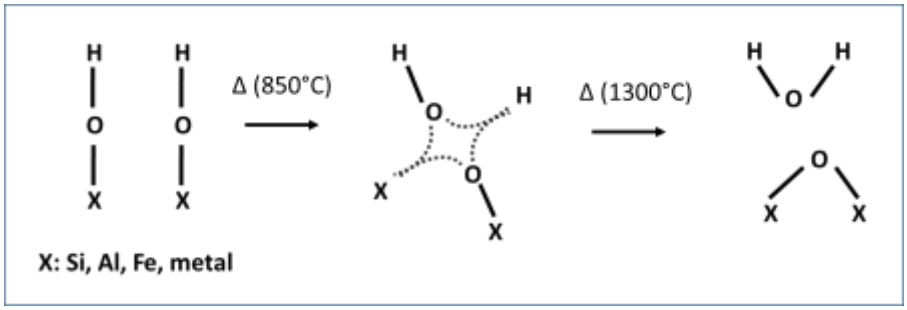
Señales de IR para PCA1 y PCM1	
Numero de onda cm-1	Grupo funcional
1001	Elongación de enlaces Si-O Elongación de enlaces Si-O-Si
910	Deformación de enlaces Al-OH
795	Flexión de enlace Si-O Flexión de enlace Fe-O-H
691	Traslación de enlaces OH
530	Deformación de enlaces Al-O-Si (flexión en el plano)
460	Flexión de enlaces Si-O
425	Flexión de enlaces O-Fe-O

Estos resultados son coherentes con los análisis realizados por DRX y FRX, ya que se observan que las vibraciones principales corresponden a grupos funciones presentes en las fases mineralógicas que se presentan en la **Tabla 5**; además de estar asociadas a los principales átomos componentes de la masa, silicio y aluminio enlazados con oxígeno. Aunque no se observan señales asociadas a enlaces con átomos de hierro, es posible que al estar en tan baja concentración, las señales se encuentren camufladas en el espectro.

En el espectro infrarrojo obtenido para la muestra **PCC1**, se observa que las señales entre 3500 y 3800 cm-1 detectadas en los otros dos materiales desaparecen casi en su totalidad, estas vibraciones que se atribuías a enlaces O-H estructurales **[15][42]** y moléculas de agua en los otros materiales no existen en esta muestra ya que al someterse a un proceso de cocción a altas temperaturas, ocurren procesos de sinterización en las fases mineralógicas donde se pierden estos tipos de enlaces, disminuyendo la porosidad del material, aumentando la densidad y mejorando la resistencia mecánica del mismo **[15][50]**.

Químicamente lo que ocurre es que todos los grupos X-OH (donde X puede ser Si, Al, Fe, u otros metales) pierden estabilidad por las altas temperaturas del proceso que llegan a alcanzar los 1300°C, en esta destrucción, los enlaces reaccionan uno con otro, formando puentes oxo y liberando agua para ganar estabilidad como se muestra en la **Figura 9**. Basados en los reportes teóricos, la destrucción de fases cristalinas en los materiales arcillosos inicia generalmente a 850°C **[23] [27][59][58].**

Figura 9 Reacción de condensación para generar óxidos en materiales arcillosos **[13]**

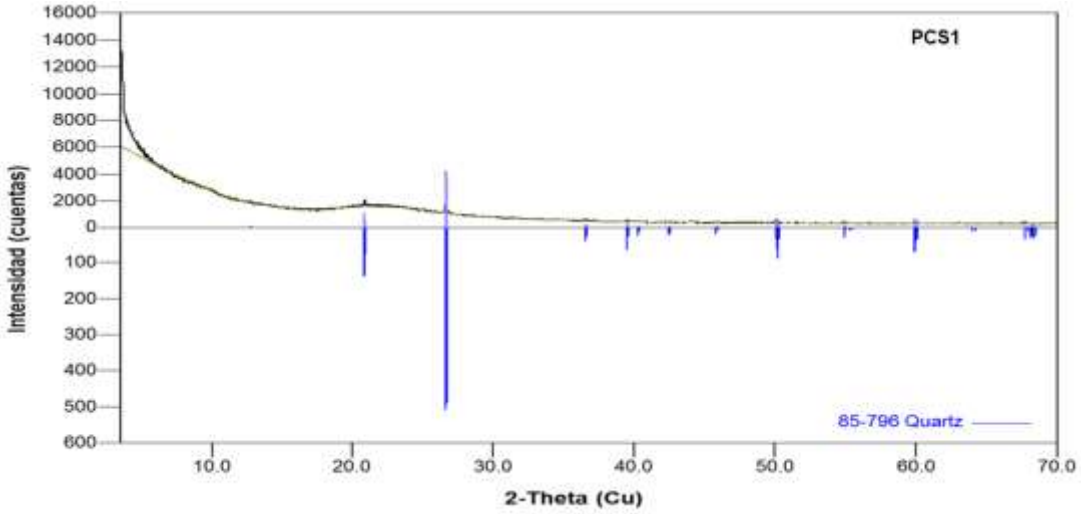


Analizando la región de la huella digital en el espectro se observa la desaparición de la señal a 910 cm-1, que en los otros materiales corresponde a enlaces Al-OH, se ve un desplazamiento en las señales asociadas a la vibración de Flexión del enlace Si-O a valores más bajos de número de frecuencia a 778 cm^{-1}. Además, se observa que la señal asociada a la flexión de enlace Si-O a 449 cm^{-1} aumenta de intensidad, esto concuerda con el aumento de este tipo de enlaces en el material **PCC1**.

6.1.1. Silicio post-consumo. La muestra de sílice luego del tratamiento de recuperación reportado por Teixeira, presentó un color blanco y tenía la forma de pequeños granos uniformes. A este material se le realizó el análisis cualitativo, el cual se observa en la **Figura 10**, donde se asignan pequeñas señales a la fase cuarzo con tarjeta PDF-85-796, encontrar este tipo de fases mineralógicas en productos a base de óxido de silicio es común, ya que estas se forman en pequeñas

proporciones en los procesos de producción a gran escala; finalmente, se observa una elevación del perfil de DRX entre 18 y 26° (2-theta) atribuido a sílice amorfa, que se encuentra principalmente en forma de ópalo, el contenido de silicio expresado como SiO_2 en el material corresponde al 91,81%.

Figura 10. Perfil de DRX de la sílice luego de la purificación



6.1.2 Aluminio reciclado. Los resultados FRX de composición elemental en porcentaje obtenidos se reportan en la **Tabla 9**, en total se detectaron 16 elementos siendo el elemento mayoritario el aluminio con el 98,9% de participación en la masa de la muestra y menor proporción los elementos hierro, manganeso. Generalmente este material tiende a formar una leve capa de óxido a nivel superficial, que actúa como barrera que evita la oxidación, por lo que el material no absorbe humedad y su porcentaje de masa volátil es nulo.

Tabla 9 Composición elemental en porcentaje de PCL1.

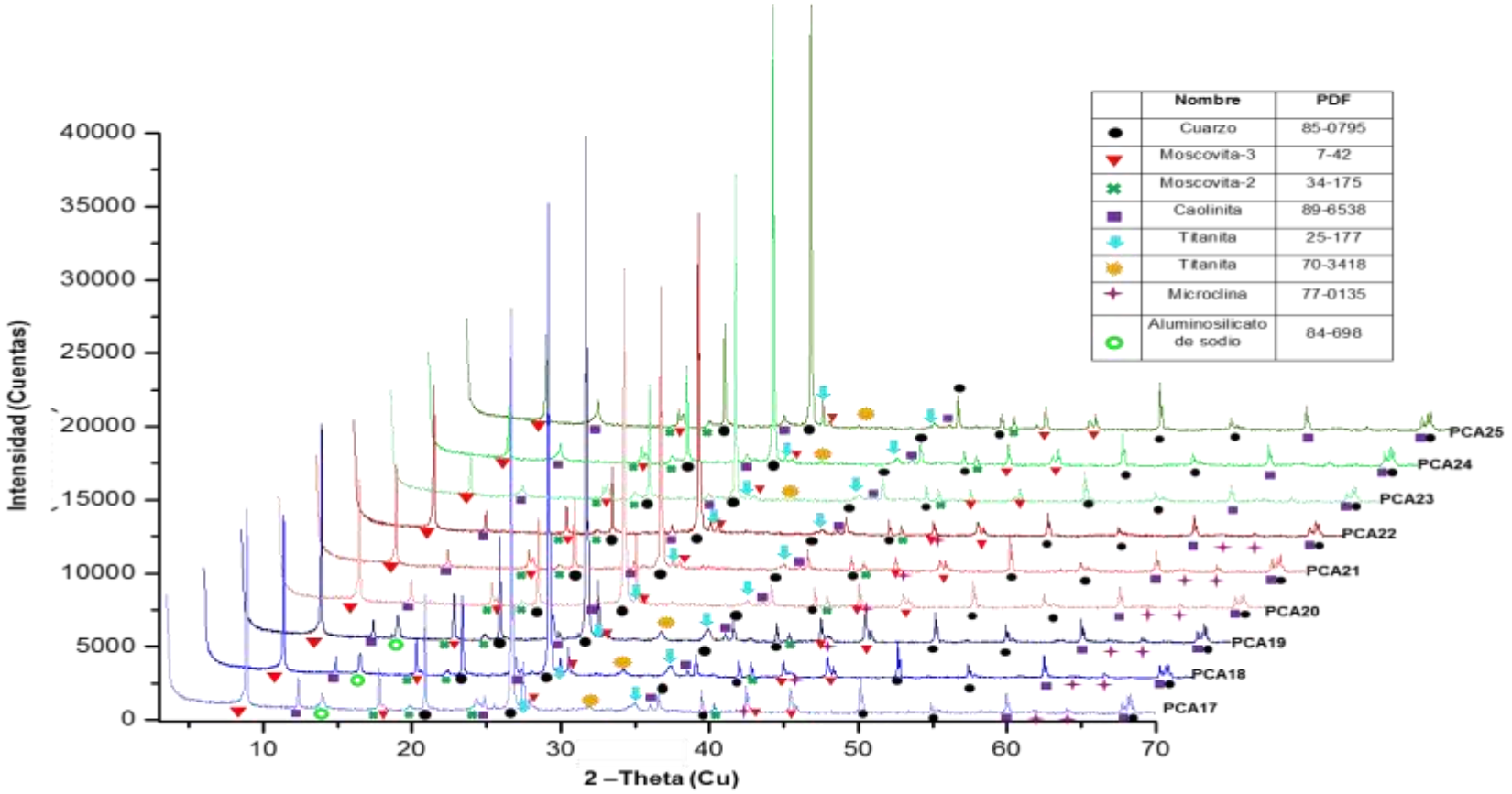
Elemento	PCL1
Al	98,9
Fe	0,51
Mn	0,24
Si	0,22
Cl	0,05
Na	0,03
V	0,01
Ti, Zn, K, Cu, S, P, Mo, Ga, Ni	<0,01

6.2 TRATAMIENTO BÁSICO DE PRECURSORES. OBTENCIÓN DE SOLUCIONES DE SILICIO Y ALUMINIO

6.2.1 Tratamiento de arcillas Luego de realizar los diferentes procesos de extracción planteados en la metodología de investigación, se obtuvieron los siguientes resultados por DRX y FRX.

Los análisis por DRX nos permitieron identificar cualitativamente las fases formadas en las arcillas luego del empleo de las tres bases, NaOH, KOH y NH_4OH, cada una con concentraciones de 3, 4 y 5M. En la **Figura 11** se presenta la comparación de los 9 perfiles obtenidos para el sólido **PCA1** luego de realizar el proceso de extracción, se observa que no hay diferencia entre las posiciones de las señales difractadas por los diferentes tratamientos, se encuentran diferencias en la intensidad, anchura de los picos, y la formación de diferentes fases a las obtenidas en el análisis cualitativo para el sólido **PCA1**. Respecto a las fases halladas para los sólidos tratados se observan la formación de nuevas fases que mantienen los elementos de la muestra de partida **PCA1**, los cuales se vieron modificados por el tratamiento alcalino. En la **Figura 11** también se puede apreciar el aumento de la intensidad de los picos, de 37.000 cuentas, respecto al precursor (20.000 cuentas); Lo cual, se debe a la solubilización o cristalización del material amorfo que fue susceptible al ataque de las bases, principalmente las fases a base de óxidos de silicio y aluminio, llevando a la síntesis de nuevos aluminosilicatos.

Figura 10 Comparación de perfiles proceso extracción básico muestra PCA1.



El análisis de los perfiles de DRX arrojó la permanencia de la mayoría de las fases luego del proceso de extracción, mostrando pocas diferencias con relación a cada una de las bases empleadas. Las fases que se encontraron se recopilaron en la **Tabla 10**, en donde se encuentran principalmente el cuarzo acompañado de aluminosilicatos y silicatos con cationes como Calcio, Sodio, Potasio, Hierro y Titanio dando lugar a fases como *moscovita*, *caolinita*, *titanita*, *microclina* y zeolita.

Tabla 10 Fases cristalinas formadas en las muestras de arcillas luego de los tratamientos de extracción en medio alcalino.

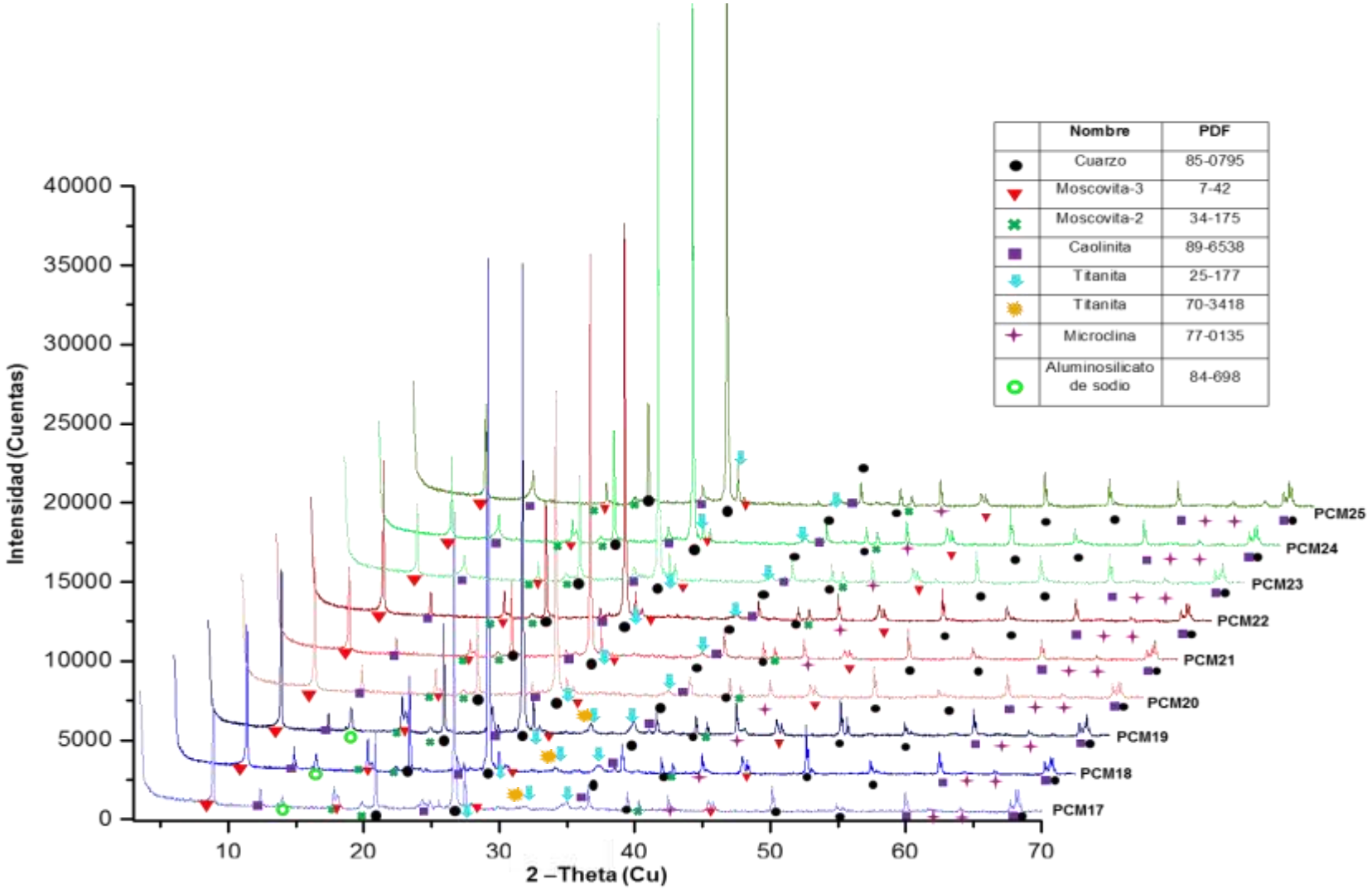
	Nombre	**PDF**	**Formula**
●	*Cuarzo*	85-0795	SiO_2
▼	*Moscovita-3*	7-42	$(K,Na)\ (Al,Mg,Fe)_2\ (Si_{3,1}\ Al_{0,9}\ )O_{10}(O\ H)_2$
✖	*Moscovita-2*	34-175	$(K,\ Na)\ Al_2(Si,Al\ )_4O_{10}(\ O\ H\ )_2$
■	*Caolinita*	89-6538	$Al_2\ (Si_2O_5\ )\ (O\ H)_4$
⬇	*Titanita*	25-177	$CaTiO(SiO_4)$
✸	*Titanita*	70-3418	$Ca(TiO)(SiO4)$
✦	*Microclina*	77-0135	$K(Si_{0,75}\ Al_{0,25})_4O_8$
○	Zeolita	84-698	$Na_{3,68}Al_{3,6}Si_{8,4}O_{24}(H_2O)$

En general, se observa que en los tratamientos con sodio se forma en todos los casos una fase de aluminato de sodio, detectando señales a 14,03°, 24,47° y 31,74° en 2-Tetha, esto es posible ya que la matriz contiene los dos elementos principales Al y Si que pueden reaccionar con las bases y formar los precursores necesarios para este tipo de estructuras; por otra parte, se observa que en los tratamientos con potasio solo se evidencia una fase de titanita (25-177) cuando con los otros iones, se forma dos. Finalmente, se revela la presencia de una fase una señal en 27,52° en 2-Tetha da lugar a la aparición de una fase de *microclina* en los tratamientos con sodio y potasio.

Comparando los perfiles con el del precursor, se observa un incremento en la intensidad de cuentas casi en 15.000 unidades, en los perfiles que fueron tratados con las bases de NaOH, considerando que en los procesos de extracción influye el tamaño de partícula de la muestra, lo que pudo pasar es que en este proceso se disolvió la fracción amorfa o fina de la arcilla, limpiando la fracción gruesa y aumentado la cristalinidad del material.

Se realizó el mismo proceso para la muestra **PCM1** en donde de igual modo se compararon los 9 perfiles tratados con las diferentes bases catiónicas el cual se presenta en la **Figura 12**, se observó que presenta el mismo comportamiento que la arcilla **PCA1** luego de las extracciones no presentando diferencia significativas entre posición de señales difractadas por los diferentes tratamientos, y un aumento en la intensidad de las señales relacionada la cristalinidad de las fases formadas y un aumento respecto a la fase cuarzo de la muestra **PCM1**.

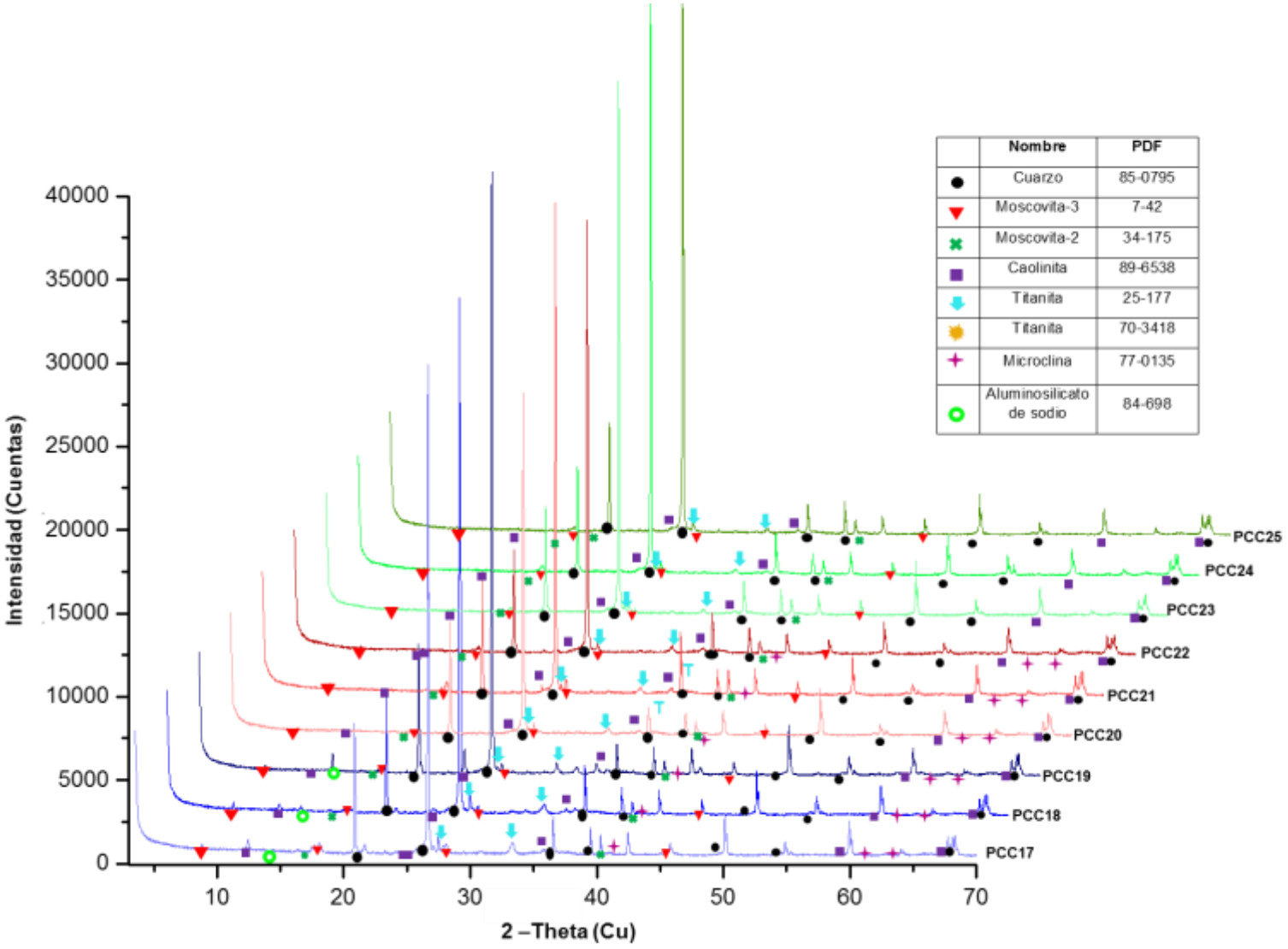
Figura 11 Comparación de perfiles proceso extracción básico PCM1.



Las fases atribuidas en el análisis de DRX para las muestras **PCM17-PCM25** se reportan igualmente en la **Tabla 10** manteniéndose similares a las asignadas para lo sólidos **PCA17- PCA25**, siendo coherente ya que la principal diferencia entre ambos materiales corresponde al grado de hidratación de sus fases.

Finalmente, los resultados obtenidos por DRX para los tratamientos realizados a **PCC1** empleando las diferentes bases se presentan en la **Figura 13,** al comparar los 9 perfiles obtenidos se observa una disminución en la intensidad de los picos correspondientes a fases como moscovita y caolinita las cuales están presentes en trazas.

Figura 12 Comparación de perfiles proceso extracción básico **PCC1**.



Al comparar los perfiles con el del precursor se observa un aumento de la cristalinidad en los materiales que ocurre al igual que con las muestras anteriores; al aumentar la cristalinidad, se revelan fases no detectadas en el precursor **PCC1**, con elementos como titanio, pero que si se encuentran en su precursor original **PCA1**.

En la **Tabla 11** se presentan los 27 sólidos obtenidos luego de los tratamientos alcalinos para las arcillas **PCA1**, **PCM1** y **PCC1** con las fases obtenidas para cada una luego del análisis por DRX. Se observó que para los 27 sólidos se mantuvieron constantes las fases *Cuarzo, Moscovita-3, Moscovita-2, Caolinita y Titanita Syn.* Para los sólidos **PCA1** tratados con NaOH y Amonio se obtuvo otra fase adicional de titanita, la cual sólo estuvo presente para esta arcilla. La fase *Microclina* un aluminosilicato de potasio no se formó en los sólidos **PCA22-PCA25** y **PCC22-PCC25** tratados con Amonio posiblemente por baja concentración de este catión. Finalmente se obtuvo un aluminosilicato correspondiente a una zeolita sódica nombrada como zeolita ZK-14 syn con fórmula $Na_{3{\cdot}68}\,Al_{3{\cdot}6}\,Si_{8{\cdot}4}\,O_{24}\,(H_2O)$, el cual sólo se formó para cada arcilla en el tratamiento con la base NaOH, en sus tres concentraciones debido al aporte del catión que la base le suministraba.

Tabla 11 Fases formadas después de la extracción básica, en donde la presencia del mineral en la muestra se resalta en color amarillo

Muestra	Base extractora	Fases mineralógicas							
		Cuarzo	***Moscovita-3***	***Moscovita-2***	***Caolinita***	***Titanita Syn***	***Titanita***	***Microclina***	**Aluminosilicato de Sodio**
		85-0795	**07-1942.**	**34-175**	**89-6538**	**25-177**	**70-3418**	**77-0135**	**84-698**
PCA17	NaOH 3M	x	x	x	x	x	x	x	x
PCA18	NaOH 4M	x	x	x	x	x	x	x	x
PCA19	NaOH 5M	x	x	x	x	x	x	x	x
PCA20	KOH 3M	x	x	x	x	x		x	
PCA21	KOH 4M	x	x	x	x	x		x	
PCA22	KOH 5M	x	x	x	x	x		x	
PCA23	NH_4OH 3M	x	x	x	x	x	x		
PCA24	NH_4OH 4M	x	x	x	x	x	x		
PCA25	NH_4OH 5M	x	x	x	x	x	x		
PCM17	NaOH 3M	x	x	x	x	x		x	x
PCM18	NaOH 4M	x	x	x	x	x		x	x
PCM19	NaOH 5M	x	x	x	x	x		x	x
PCM20	KOH 3M	x	x	x	x	x		x	
PCM21	KOH 4M	x	x	x	x	x		x	
PCM22	KOH 5M	x	x	x	x	x		x	
PCM23	NH_4OH 3M	x	x	x	x	x		x	
PCM24	NH_4OH 4M	x	x	x	x	x		x	
PCM25	NH_4OH 5M	x	x	x	x	x		x	
PCC17	NaOH 3M	x	x	x	x	x		x	x
PCC18	NaOH 4M	x	x	x	x	x		x	x
PCC19	NaOH 5M	x	x	x	x	x		x	x
PCC20	KOH 3M	x	x	x	x	x		x	
PCC21	KOH 4M	x	x	x	x	x		x	
PCC22	KOH 5M	x	x	x	x	x		x	
PCC23	NH_4OH 3M	x	x	x	x	x			
PCC24	NH_4OH 4M	x	x	x	x	x			
PCC25	NH_4OH 5M	x	x	x	x	x			

En la **Tabla 12** se presentan los resultados de porcentaje de extracción en masa obtenidos en los procesos de extracción para las muestras **PCA1**, **PCM1** y **PCC1.** En ésta se puede observar que los porcentajes no superan el 24%, considerándose un proceso ineficiente ya que sólo 7 de los 27 experimentos superan el 10% de extracción.

Tabla 12 Porcentajes de extracción en masa de las arcillas en los diferentes tratamientos básicos.

	Masa final (g)	**% EXT**		**Masa final (g)**	**% EXT**		**Masa final (g)**	**% EXT**
PCA17	3,9870	0,32	PCM17	3,816	4,60	PCC17	3,242	**18,95**
PCA18	3,8690	3,27	PCM18	3,822	4,45	PCC18	3,232	**19,20**
PCA19	3,7320	6,70	PCM19	3,694	7,65	PCC19	3,822	4,45
PCA20	3,8930	2,68	PCM20	3,797	5,08	PCC20	3,24	**19,00**
PCA21	3,8100	4,75	PCM21	3,716	7,10	PCC21	3,089	**22,78**
PCA22	3,6720	8,20	PCM22	3,660	8,50	PCC22	3,852	3,70
PCA23	3,8140	4,65	PCM23	3,958	1,05	PCC23	3,184	**20,40**
PCA24	3,4120	**14,70**	PCM24	3,763	5,93	PCC24	3,039	**24,03**
PCA25	3,7080	7,30	PCM25	3,674	8,15	PCC25	3,85	3,75

Analizando cada grupo; en la **Tabla 13** se presentan los resultados de fluorescencia de rayos X obtenidos de los tratamientos básicos hechos al material **PCA1**, empleando bases catiónicas de sodio, potasio y amonio. En general, se observa que con todas las bases empleadas el proceso de extracción es ineficiente, siendo 14,56% el máximo porcentaje de extracción total de masa, obtenido con la solución KOH 5M. El porcentaje de extracción de silicio máximo fue 19,06%, que es muy bajo comparado con otros materiales como sílica gel (sobre el 90% bajo las mismas condiciones); además, en todos los casos se presentó extracción de otros elementos que se encuentran en gran proporción como Fe y Al, los cuales pueden afectar los procesos de síntesis de zeolitas posteriores. En los casos donde se empleó soluciones base de sodio, se observa un aumento porcentual alto hacia valores negativos, esto se justifica porque al finalizar los procesos de extracción, las

masas de arcilla tratadas ganan iones sodio que se encontraban en el medio de reacción; para el caso de las extracciones base de potasio, el proceso de inclusión del catión potasio es similar al del catión sodio, pero el potasio al ser un átomo de mayor tamaño que el sodio, tiene menos probabilidad de anclarse a las estructuras internas del material (ya sea por atracciones electrostáticas o por procesos de hidratación de ion).

Tabla 13 Resultados generales tratamiento básico de precursor PCA1

A. Extracciones con soluciones – sodio

Elemento	PCA1	PCA17		PCA18		PCA19	
	Masa (g)	Masa (g)	% EXT	Masa (g)	% EXT	Masa (g)	% EXT
Si	1,1416	1,0508	7,96	1,0529	7,77	1,0259	10,14
Al	0,2781	0,2374	14,61	0,2224	20,03	0,2143	22,94
Fe	0,0984	0,0804	18,23	0,0753	23,42	0,0762	22,57
K	0,0495	0,0437	11,77	0,0433	12,44	0,0423	14,56
Ti	0,0266	0,0223	16,24	0,0216	18,73	0,0214	19,55
Mg	0,0152	0,0152	0,03	0,0161	-6,24	0,0158	-4,05
Ca	0,008	0,0077	3,6	0,0072	9,93	0,0073	8,39
Na	0,0033	0,1603	-4807,62	0,1415	-4234,14	0,1454	-4352,05
% EXT total		0,27		2,6		4,57	

B. Extracciones con soluciones – potasio

Elemento	PCA1	PCA20		PCA21		PCA22	
	Masa (g)	Masa (g)	% EXT	Masa (g)	% EXT	Masa (g)	% EXT
Si	1,1416	1,0777	5,6	1,0655	6,67	0,924	19,06
Al	0,2781	0,1985	28,62	0,1951	29,82	0,1814	34,75
Fe	0,0984	0,0927	5,79	0,0903	8,21	0,0868	11,72
K	0,0495	0,1478	-198,66	0,1399	-182,69	0,1406	-184,13
Ti	0,0266	0,0245	8,07	0,0245	7,86	0,0231	13,23
Mg	0,0152	0,0162	-6,48	0,0179	-18,07	0,0166	-9,01
Ca	0,008	0,0084	-4,6	0,008	0,38	0,0079	1,29
Na	0,0033	0,0035	-7,36	0,0044	-35,25	0,0039	-18,01
% EXT total		3,22		4,65		14,62	

C. Extracciones con soluciones – amonio

Elemento	PCA1	PCA23		PCA24		PCA25	
	Masa (g)	Masa (g)	% EXT	Masa (g)	% EXT	Masa (g)	% EXT
Si	1,1416	1,1386	0,26	1,1256	1,4	1,1308	0,95
Al	0,2781	0,205	26,26	0,202	27,36	0,2074	25,4
Fe	0,0984	0,0801	18,59	0,0756	23,1	0,0777	20,97
K	0,0495	0,0459	7,18	0,0439	11,39	0,0436	11,95
Ti	0,0266	0,0227	14,75	0,021	20,97	0,0215	19,3
Mg	0,0152	0,0127	16,23	0,013	14,75	0,0133	12,39
Ca	0,008	0,0068	15,51	0,0069	13,69	0,0072	9,52
Na	0,0033	0,003	9,01	0,0029	10,49	0,0031	5,41
% EXT total		6,63		8,12		7,25	

Considerando que el elemento de extracción de interés es el silicio, se encontró que ninguno de los métodos propuestos para tratar la arcilla **PCA1** permite obtener una solución de altas concentraciones; además de la poca selectividad hacia el elemento, que generan productos secundarios en los extractos relacionados con los elementos aluminio y hierro, que pueden interferir en procesos de síntesis posteriores se hace más útil realizar la síntesis de la zeolita a partir de otra fuente de silicio y luego se realizar el anclaje estructural a la arcilla.

Para el caso de la arcilla moldeada **PCM1**, los resultados de fluorescencia de rayos X obtenidos de los tratamientos básicos se presentan en la **Tabla 14**; en ésta se observa similitud al comportamiento de la muestra **PCA1**, lo que concuerda con la información analizada ya que la principal diferencia de los dos materiales es el nivel de hidratación. Así, nuevamente las bases empleadas no son eficientes en los procesos de extracción, siendo 8,43% el máximo porcentaje de extracción total de masa, obtenido con la solución NH_4OH 4M. El porcentaje de extracción de silicio máximo fue 9,38% que nuevamente es muy bajo; también en los procesos se extrajo elementos Fe y Al que pueden afectar los procesos de síntesis posteriores y las inclusiones de elementos sodio y potasio ocurren igual que con la arcilla que inicia el proceso **PCA1**.

Tabla 14 Resultados generales tratamiento básico de precursor PCM1.

A. Extracciones con soluciones - sodio

Elemento	PCM1	PCM17		PCM18		CM19	
	Masa (g)	Masa (g)	% EXT	Masa (g)	% EXT	Masa (g)	% EXT
Si	1,1239	1,0293	8,42	1,0439	7,12	1,0581	5,86
Al	0,2773	0,2207	20,42	0,2106	24,06	0,2161	22,09
Fe	0,1085	0,0844	22,17	0,0764	29,54	0,0851	21,54
K	0,0515	0,0445	13,59	0,0439	14,8	0,0457	11,28
Ti	0,0283	0,0226	20,3	0,0219	22,74	0,0236	16,75
Mg	0,0169	0,0158	6,37	0,0154	8,69	0,0171	-1,04
Ca	0,0091	0,0073	19,85	0,0078	14,82	0,0079	14,05
Na	0,0025	0,1217	-4722,16	0,1189	-4610,59	0,1499	-5840,05
% EXT total		4,56		5		0,97	

B. Extracciones con soluciones – potasio

Elemento	PCM1	PCM20		PCM21		PCM22	
	Masa (g)	Masa (g)	% EXT	Masa (g)	% EXT	Masa (g)	% EXT
Si	1,1239	1,0429	7,21	1,0185	9,38	1,0193	9,31
Al	0,2773	0,2074	25,21	0,1917	30,89	0,1942	29,98
Fe	0,1085	0,0953	12,08	0,0956	11,85	0,0999	7,91
K	0,0515	0,1467	-184,79	0,143	-177,73	0,1525	-196,09
Ti	0,0283	0,0259	8,66	0,0263	6,97	0,0263	7,25
Mg	0,0169	0,0188	-11,13	0,0182	-7,57	0,0198	-16,94
Ca	0,0091	0,0083	9,21	0,008	12,11	0,0084	8,03
Na	0,0025	0,0033	-32,31	0,0034	-33,42	0,0037	-46,07
% EXT total		4,35		7,02		5,84	

C. Extracciones con soluciones – amonio

Elemento	PCM1	PCM23		PCM24		PCM25	
	Masa (g)	Masa (g)	% EXT	Masa (g)	% EXT	Masa (g)	% EXT
Si	1,1239	1,11	1,24	1,1203	0,33	1,1011	2,03
Al	0,2773	0,2161	22,07	0,2001	27,87	0,2143	22,71
Fe	0,1085	0,0797	26,54	0,0747	31,11	0,0816	24,75
K	0,0515	0,0454	11,83	0,0451	12,45	0,0454	11,74
Ti	0,0283	0,0226	20,23	0,0207	26,85	0,0227	19,91
Mg	0,0169	0,0138	18,54	0,0133	21,19	0,0137	19
Ca	0,0091	0,007	23,63	0,0064	30,48	0,0072	21,25
Na	0,0025	0,003	-17,13	0,0026	-4,68	0,0031	-21,76
% EXT total		7,56		8,43		8,07	

Ya que el elemento de extracción de interés es el silicio, ninguno de los métodos propuestos permite obtener una solución de altas concentraciones a partir de **PCM1**; además hay poca selectividad hacia el elemento, lo que generan productos secundarios en los extractos relacionados con los elementos aluminio y hierro, que pueden interferir en procesos de síntesis posteriores.

Los resultados de fluorescencia de rayos X, obtenidos de los tratamientos básicos para la arcilla cocida **PCC1** se presentan en la **Tabla 15**; considerando que el material se sometió a un proceso de sinterización y que éste cambio la estructura interna del material según la **Figura 9,** los resultados obtenidos difieren un poco a los analizados anteriormente, respecto a los porcentajes de extracción total los valores son similares, siendo 23,96% el máximo porcentaje alcanzado, con la solución KOH 4M. El porcentaje de extracción de silicio aumento en 6 de los 9 tratamientos sobre el 30%, lo que concuerda ya que es el elemento mayoritario,

además todos los metales del material tienen la misma naturaleza química de enlace O-X-O (X: Si, Al, Fe, otro metal) presentando la misma disposición al ataque básico, las extracciones con amonio muestran ser las menos efectivas para extraer el elemento de interés; la extracción de elementos como Fe y Al fue más selectiva para este material, se observa que empleando las soluciones NH_4 no se extrae silicio pero se logra extraer ambos elementos, las soluciones sodio extraen tanto silicio como hierro y las soluciones potasio son las más efectivas extrayendo principalmente silicio. Finalmente, solo se ve inclusión del elemento sodio en los procesos de extracción que emplean bases con este catión.

Tabla 15 Resultados generales tratamiento básico de precursor **PCC1**

A. Extracciones con soluciones - sodio

Elemento	PCC1	PCC17		PCC18		PCC19	
	Masa (g)	Masa (g)	% EXT	Masa (g)	% EXT	Masa (g)	% EXT
Si	1,2446	0,8282	33,46	0,8385	32,63	0,8316	33,18
Al	0,2312	0,29	-25,44	0,282	-21,99	0,2622	-13,39
Fe	0,0879	0,0845	3,89	0,0844	4,01	0,0813	7,48
K	0,0475	0,0152	68,04	0,0147	69,03	0,0147	68,97
Ti	0,0233	0,0236	-1,34	0,0233	-0,18	0,0229	1,61
Mg	0,0142	0,0181	-27,14	0,0183	-28,26	0,0184	-29,12
Ca	0,0074	0,0079	-6,122	0,0076	-2,53	0,0074	0,18
Na	0,0042	0,0795	-1812,38	0,0795	-1813,31	0,083	-1897,24
% EXT total		18,84		18,75		20,33	

B. Extracciones con soluciones – potasio

Elemento	PCC1	PCC20		PCC21		PCC22	
	Masa (g)	Masa (g)	% EXT	Masa (g)	% EXT	Masa (g)	% EXT
Si	1,2446	0,8658	30,44	0,8347	32,93	0,8018	35,57
Al	0,2312	0,2712	-17,3	0,2541	-9,92	0,2621	-13,38
Fe	0,0879	0,0877	0,18	0,0882	-0,33	0,0932	-6,03
K	0,0475	0,0654	-37,65	0,052	-9,45	0,0482	-1,49
Ti	0,0233	0,0237	-1,9	0,0237	-2,03	0,0256	-10,16
Mg	0,0142	0,019	-33,17	0,0192	-35,02	0,02	-40,56
Ca	0,0074	0,0077	-3,98	0,0078	-5,23	0,008	-7,34
Na	0,0042	0,0011	72,84	0,0014	65,51	0,0012	71,52
% EXT total		19,14		22,74		23,96	

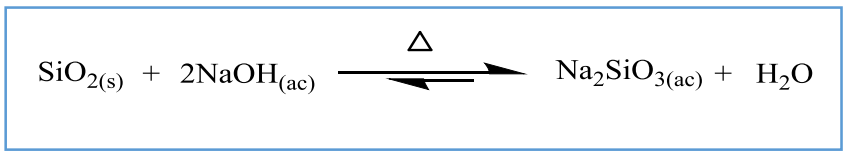
C. Extracciones con soluciones – amonio

Elemento	PCC1	PCC23		PCC24		PCC25	
	Masa (g)	Masa (g)	% EXT	Masa (g)	% EXT	Masa (g)	% EXT
Si	1,1239	1,2344	0,82	1,2222	1,79	1,2327	0,95
Al	0,2773	0,1985	14,13	0,2102	9,08	0,2091	9,54
Fe	0,1085	0,0727	17,25	0,0788	10,36	0,0771	12,25
K	0,0515	0,0413	13,12	0,0445	6,27	0,0432	9,03
Ti	0,0283	0,0197	15,26	0,0216	7,22	0,021	9,94
Mg	0,0169	0,0121	15,13	0,0129	9,13	0,0132	7,25
Ca	0,0091	0,0062	16,42	0,0066	11,62	0,0066	11,38
Na	0,0025	0,0034	19,02	0,0034	17,94	0,0037	10,86
% EXT total		4,39		3,64		3,26	

Aunque se observan resultados interesantes empleando soluciones básicas de potasio en los procesos de extracción del material **PCC1** respecto al nivel de extracción de silicio y la selectividad hacia el elemento, los resultados de extracción total siguen siendo muy bajos; además de los tres materiales analizados, el que presenta menor disposición a nivel industrial es la arcilla cocida, ya que actualmente no se tienen procesos de post-consumo implementados que permitan recuperar este tipo de material, lo que lleva a pensar que por el momento implementar extracciones básicas a gran escala con eficiencias bajas no es viable.

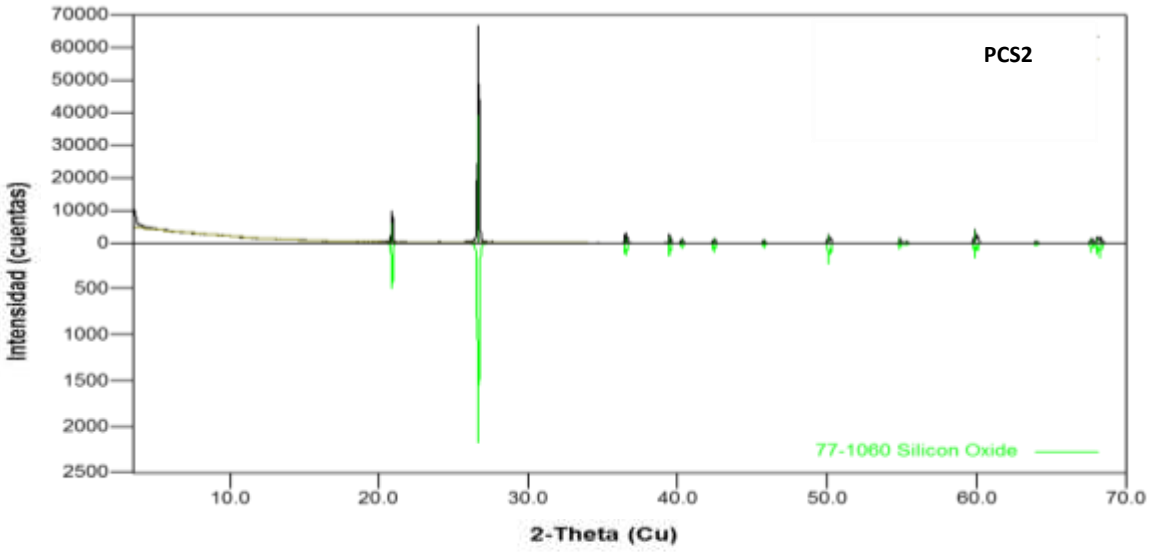
6.2.2 Extracciones de silicio. Debido a que no se lograron resultados exitosos de extracción de silicio con los precursores arcilla, se decide preparar el precursor empleando sílice recuperada siguiendo a cabo la reacción mostrada en la **Figura 14**; en este proceso se obtuvo dos productos posteriores a la reacción, un sólido residual y un filtrado o solución de silicio, el porcentaje de extracción total fue 94,53%.

Figura 13 Solubilización de óxido de silicio – Formación de silicato de sodio



El perfil del sólido residual obtenido se presenta en la **Figura 15**, en este se observa que el material está formado por una única fase de SiO_2 (PDF 77-1070) de alta cristalinidad, superando las 67000 cuentas de intensidad; comparado con su precursor, la principal diferencia corresponde a la banda amplia entre 18 y 26° (2-theta) atribuido a sílice amorfa en forma de ópalo que se observaba en el precursor y no se evidencia en el sólido residual, lo que indica que fue ésta fracción del mineral la que reaccionó en el proceso de extracción.

Figura 14 *Análisis cualitativo de residuo de extracción sílice*.



El extracto líquido obtenido fue caracterizado a través de la técnica química instrumental Absorción Atómica empleando el método de curva de calibración para silicio, arrojando un valor de concentración de este elemento de 46.813mg/L, por lo que para el proceso de síntesis se decide utilizar está solución.

6.2.3 Extracción de aluminio con base. La ecuación química que rige estos procesos se presenta en la **Figura 16**. Cabe resaltar que al momento de realizar el experimento, se observó diferencia en los tiempos de dilución del papel de aluminio al ser atacado químicamente por las bases; así, el orden de la reacción más rápida

a la más lenta fue NaOH, NH4OH/NaOH (30/70), KOH, NH4OH/KOH (30/70); en esta última extracción una parte del elemento de interés precipitó como óxido de aluminio por la condesación de las especies Al-OH solubilizadas en el crudo antes de concluir la reacción, ya que se observó un incremento de masa y cambio en el color de residuo obtenido al terminar el proceso según la reacción química mostrada en la **Figura 17**.

Figura 15 Solubilización de aluminio – Formación de solución de aluminio

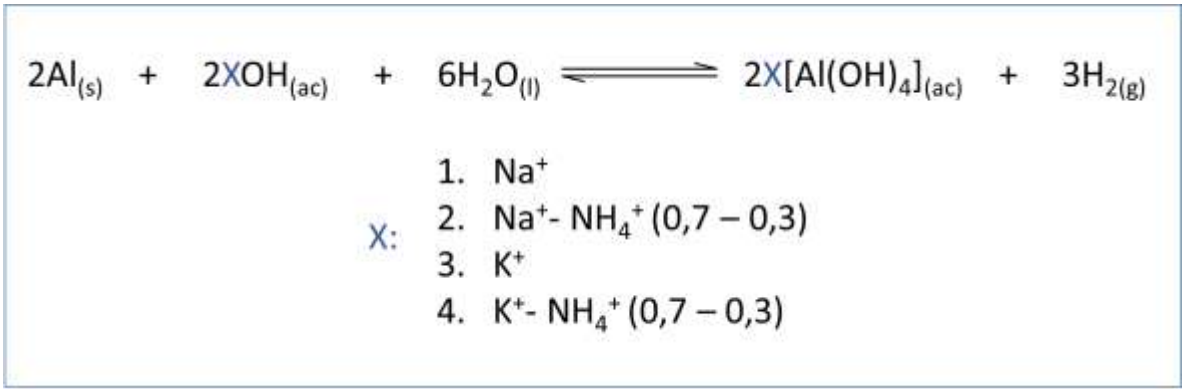
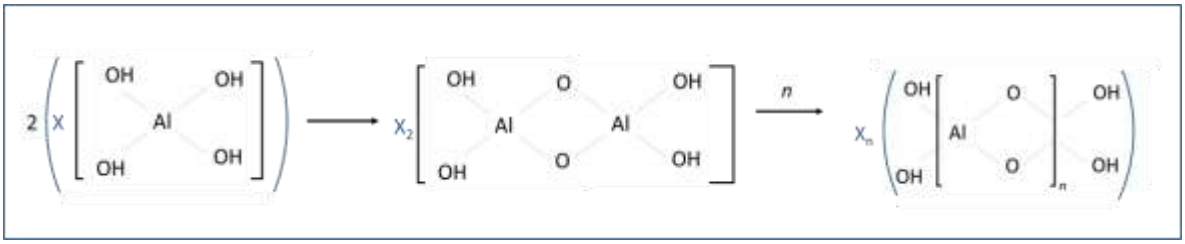


Figura 16 Formación de precipitado de aluminio como óxido de aluminio



En todos los procesos realizados se obtuvo dos productos posteriores a la reacción, un sólido residual y un filtrado o solución de aluminio, el porcentaje de masa residual y el porcentaje de extracción total se presentan en la **Tabla 16**.

Tabla 16 Porcentaje de extracciones básicas de aluminio

Muestra	Base extractora	Sólido residual (g)	% EXT
ACE1	NaOH 5M	1,97	98,03
ACE2	KOH 5M	2,46	97,54
ACE3	NH_4OH 5M/ KaOH 5M (30/70)	3,94	96,06
ACE4	NH_4OH 5M/NaOH 5M (30/70)	45,32	54,68

La concentración del elemento aluminio en la solución se cuantificó utilizando la técnica espectroscópica de absorción atómica empleando el método de curva de calibración estándar, los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 17.**

Tabla 17 Concentraciones de soluciones de aluminio obtenidos de procesos de extracción básica.

Muestra	Base extractora	Concentración (mg/L)
ACE1	NaOH 5M	76362,38
ACE2	KOH 5M	71979,54
ACE3	NH_4OH 5M/ KaOH 5M (30/70)	80201,99
ACE4	NH_4OH 5M/NaOH 5M (30/70)	71183,54

Según los datos reportados, se puede observar que en general todos los procesos generan precursor solución aluminio de altas concentraciones, sobre 71.000 mg/L, claramente se observa una diferencia entre usar soluciones de contraión (Na^+ y K^+) y usar la mezcla de contraiónes (Na/NH_4^+ y K/NH_4^+), siendo más eficientes los primeros para extraer el elemento de interés; respecto a la estabilidad de las soluciones sintéticas, la menos estable corresponde a la extracción con NH_4OH/KOH la cual precipita a aluminato en el crudo de reacción, sigue la extracción con NH_4OH/NaOH la cual precipita a aluminato aproximadamente a las 2h de finalizar la reacción, la extracción realizada con KOH precipita a aluminato aproximadamente a las 20h y finalmente la extracción con NaOH es la más estable sin presentar formación de aluminato al transcurrir más de 7 días, por lo que para el proceso de síntesis se decide utilizar esta última solución.

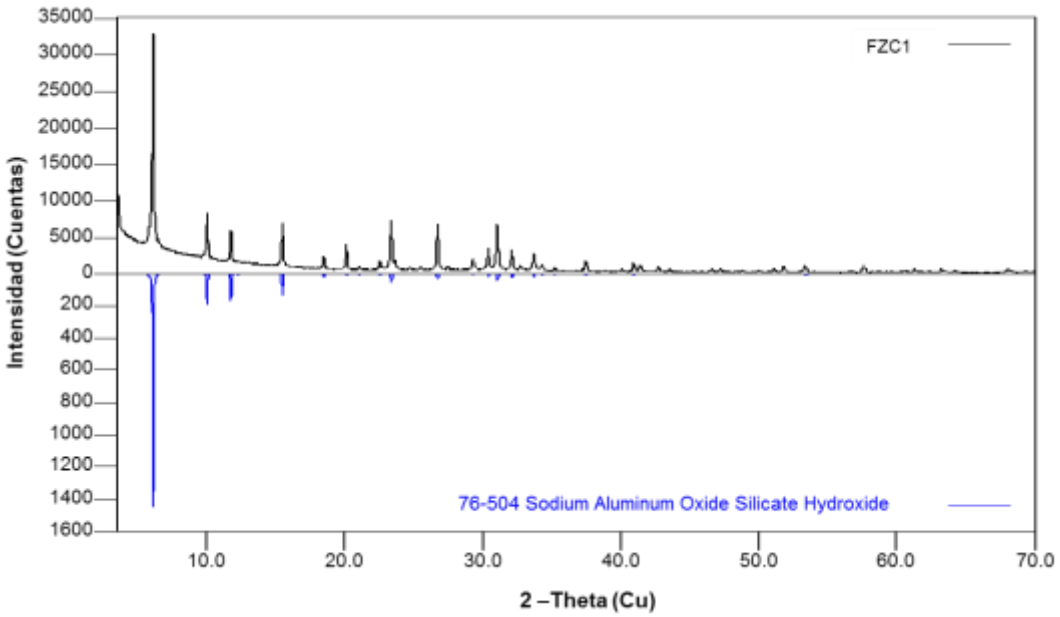
6.3 SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Los materiales fueron sintetizados mezclando gota a gota los precursores de silicio y aluminio obtenidos en la etapa anterior a partir de silicio y aluminio post-consumo, modificando las variables como solventes, relaciones molares e incluyendo

plantillas orgánicas como se describió en la metodología, para la obtención de las zeolitas tipo Faujasita y NaP con la mayor relación molar Si/Al que fue posible.

6.3.1 Protocolo de síntesis. El protocolo de síntesis aplicado, correspondió al establecido para la síntesis de zeolitas tipo faujasita realizada en el grupo de investigación (GIQUE) por Aparicio y colaboradores empleando las soluciones obtenidas previamente en el proceso de extracción **[6]**. De la síntesis se obtuvo como resultado el sólido **FCZ1** al cual se le realizó un análisis cualitativo por DRX para la identificación de la fase sintetizada, el cual se observa en la **Figura 18**. El análisis comparativo permitió establecer que el sólido obtenido corresponde a una fase zeolita tipo Faujasita X (PDF-76-504), con relación molar Si/Al 1,4, la cual presenta buena cristalinidad en su estructura.

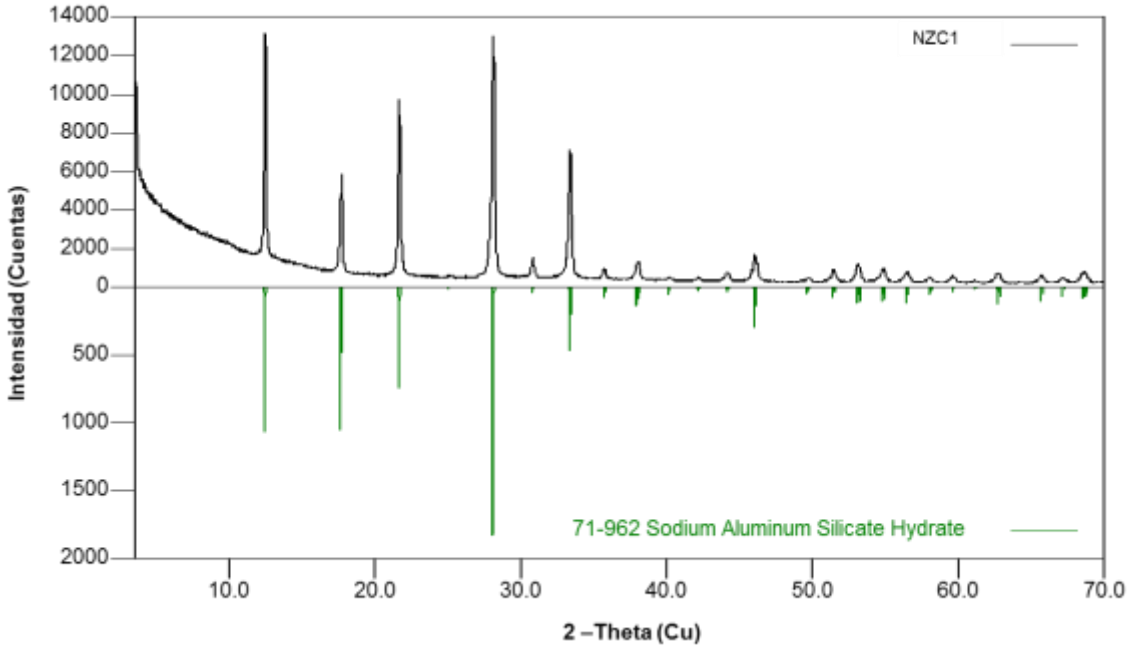
Figura 17 Análisis Cualitativo síntesis zeolita Faujasita.



Para la zeolita NaP se siguió el protocolo realizado por Amaya y colaboradores obteniendo el sólido **NCZ1** al cual se le realizó el análisis comparativo del perfil DRX como se observa en la **Figura 19**, obteniendo una fase correspondiente a un

aluminosilicato hidratado del tipo zeolita **P1** con tarjeta PDF-71-0962 y una relación molar Si/Al de 1,4.

Figura 18 Análisis Cualitativo síntesis zeolita tipo NaP.



6.3.2 Adición de solventes orgánicos en el medio de reacción. Esta etapa se inicia la inclusión de solventes orgánicos en el medio de reacción, donde se obtuvieron más de 50 reacciones de las cuales se presentan los resultados más relevantes; así en la **Figura 20** se presentan perfiles obtenidos al emplear solventes de menor punto de ebullición al principal componente de la matriz, el agua. Las fases encontradas luego del análisis de fases cristalinas realizado por análisis cualitativo empleando el programa Search Match de los materiales se encuentra reportado en la **Tabla 18.**

Figura 19 Comparación de perfiles obtenidos de proceso de síntesis empleando solventes orgánicos.

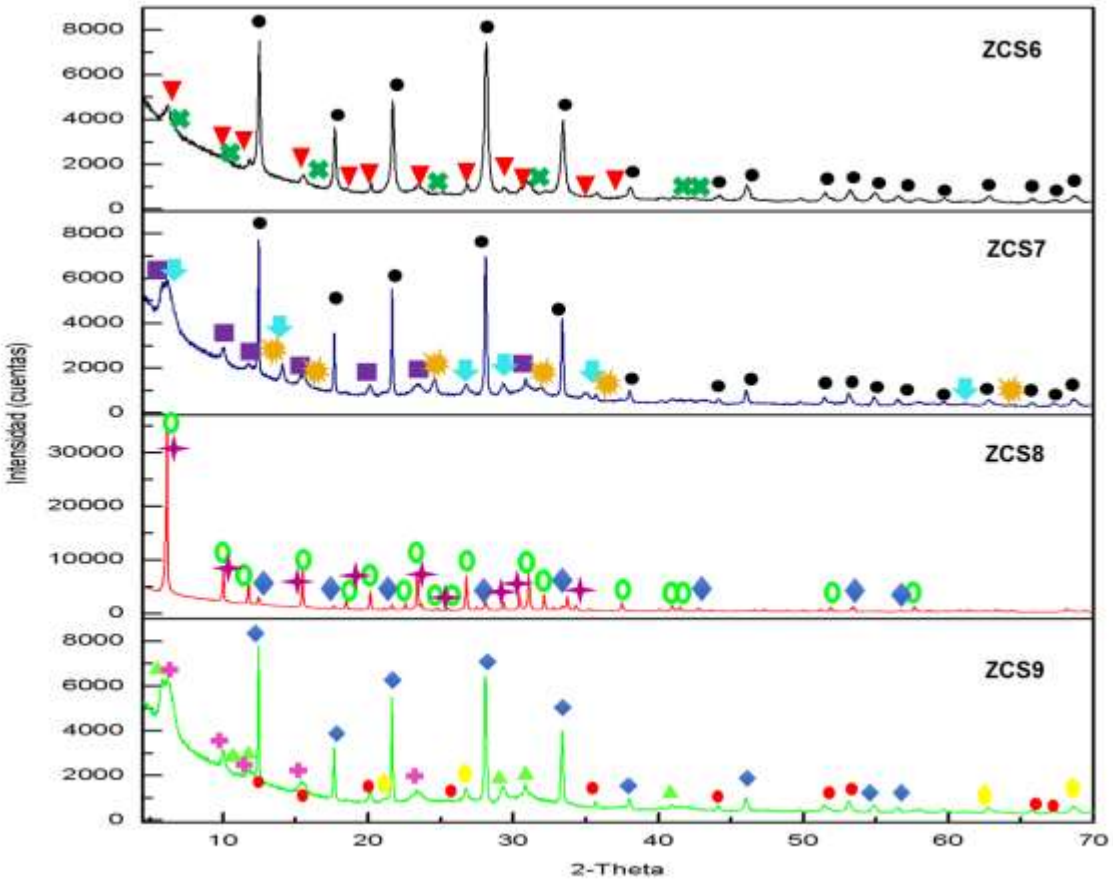


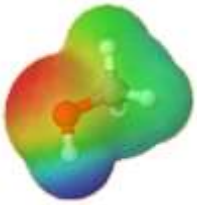
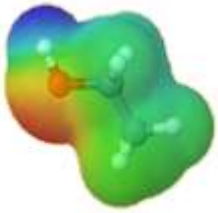
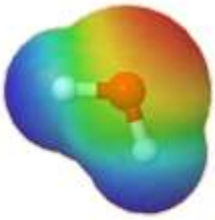
Tabla 18 Fases formadas en el proceso de síntesis con adición de solventes orgánicos.

	Nombre	PDF	Si/Al	ZCS6 (Metanol)	ZCS7 (Etanol)	ZCS8 (Agua)	ZCS9 (Acetona)
●	Zeolita P1 (Na)	39-0219	2,43	X	X		
▼	Faujasita X	12-0228	1,65	X			
✖	Óxido de silicio	45-0111	--	X			
■	Zeolita X	38-0236	1,25		X		
⬇	Aluminosilicato de sodio hidratado	40-0102	1		X		

	Aluminosilicato de sodio hidratado – carbonato	49-0757	1		X		
	Faujasita Y	26-0897	1,75			X	
	Aluminosilicato de sodio-calcio	47-0003	1			X	
	Zeolita P1	71-0962	1,67			X	X
	Zeolita P	79-1420	1,67				X
	Cuarzo	83-2466	--				X
	Cowlesita	46-1405	1,5				X
	Faujasita X	12-0246	1,2				X

Se observa una diferencia de forma entre el perfil que emplea agua **(ZCS8)** presentando en este caso picos más definidos y con mayor cristalinidad que los sólidos obtenidos cuando se emplean otros solventes bajo las mismas condiciones de proceso (Si/Al:5 - Env 24h - Reacc 90°C 24h - Solvente); respecto a las fases formadas, todos los sistemas presentan estructuras de zeolitas de sodio de diferentes tipos, siendo principales las tipo Faujasita y NaP, las relaciones molares de silicio/aluminio varían desde 1 hasta 2,42. Se observa que con los tres solventes empleados se forman fases tipo NaP siendo interesante estudiar con más profundidad la influencia de los solventes para la formación de zeolitas de este tipo. Si se analizan químicamente los solventes empleados como se muestra en la **Tabla 19**, las diferencias de estructura, dipolos eléctricos (polarización de carga interna), tamaño y otras propiedades que estos tienen interfieren de dos formas distintas en el crudo de reacción.

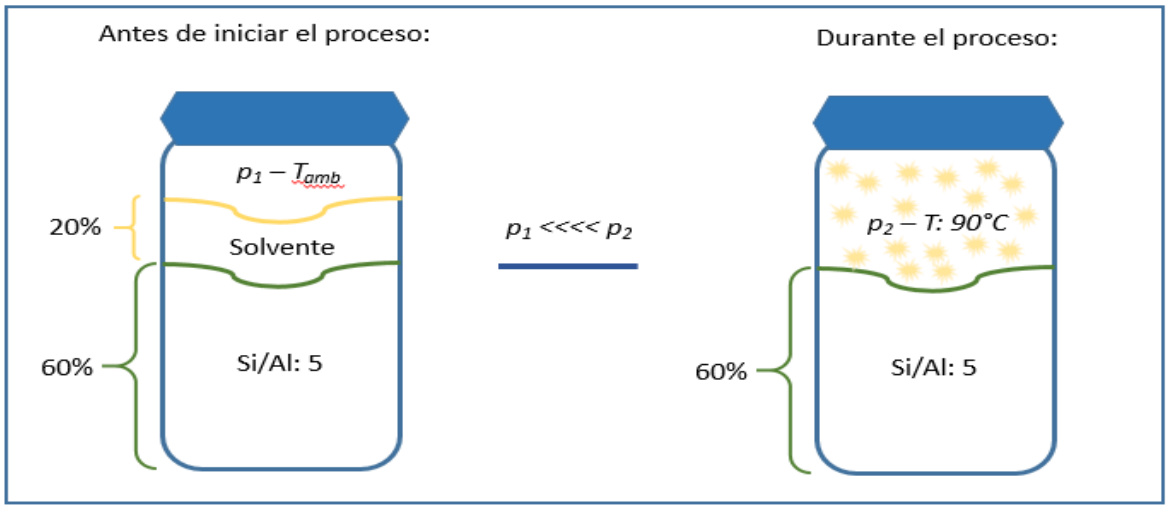
Tabla 19 Comparación de propiedades de solventes empleados en estudio.

	Unidad	Metanol	Etanol	Agua	Acetona
Estructura*	**n/a**				
Peso Molecular	**g/n**	32,04	46,07	18,01	58,08
Punto de ebullición	**°C**	65	78	100	56
Presión crítica	**atm**	81	63	217,7	46,39
Solubilidad en agua	**n/a**	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible

* Simulador virtual de acceso gratuito: (http://biomodel.uah.es/en/DIY/JSME/draw.es.htm) – Fecha de consulta: Agosto 14 de 2017

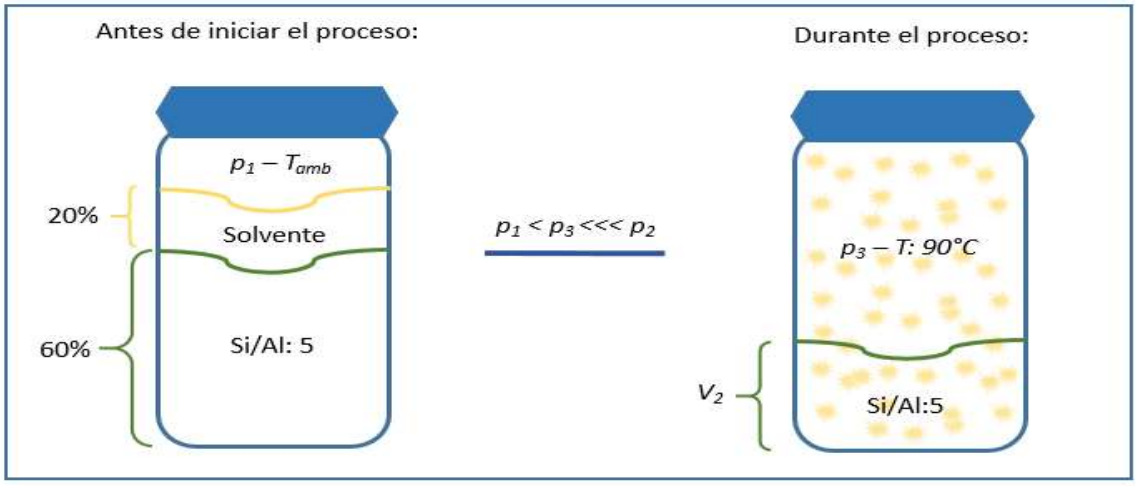
Para las moléculas metanol y acetona, al tener bajos puntos de ebullición se presenta una evaporación total del crudo, pasando en estado vapor al espacio cabeza del reactor, aumentando la presión interna de este y de la reacción misma, como se muestra en la **Figura 21**. Este efecto se ve favorecido por las bajas presiones críticas y un menor dipolo eléctrico que presentan las moléculas comparado con la molécula de agua.

Figura 20 Representación de reactor con solvente metanol o acetona en crudo



El caso del etanol es diferente al metanol y la acetona, este solvente al mezclarse con una matriz acuosa forma un azeótropo cuya temperatura de ebullición y presión crítica es menor a la del agua y mayor al etanol; por lo que en este caso, el comportamiento del crudo en el proceso de reacción es levemente diferente como se muestra en la **Figura 22**. Debido a que las temperaturas de reacción son altas, la mayor parte de la matriz a están condiciones se debe encontrar en fase vapor, lo que aumenta en la fase liquida la concentración de los precursores zeolíticos aluminio y silicio, generando mayor número de interacciones y promoviendo la formación de más masa al concluir la reacción.

Figura 21 Representación de reactor con solvente etanol en crudo



6.3.3 Inclusión de plantillas orgánicas.

6.3.3.1 Variación de relación molar Si/Al en el crudo de reacción. En esta etapa se ejecutaron más de 34 reacciones empleando las plantillas ácido acético y etilenglicol de las cuales se presentan los resultados más relevantes; así en la Figura 23 se presentan los perfiles obtenidos al emplear ácido acético, variando la relación molar Si/Al en el crudo de reacción, siendo estas relaciones Si/Al de 5, 6, 7, 8, 9 y 10, se mantuvieron las mismas condiciones de proceso en todos los reactores (40:20:20 (Crudo : EtOH : A.ace) - Env 24h - Reacc 90°C 24h)). Las fases encontradas mediante un análisis cualitativo empleando el programa search match de los materiales se encuentran reportadas en la Tabla 20

Figura 22 Comparación de perfiles obtenidos en el proceso síntesis con plantilla de ácido acético y variación de la relación Si/Al en el crudo de reacción.

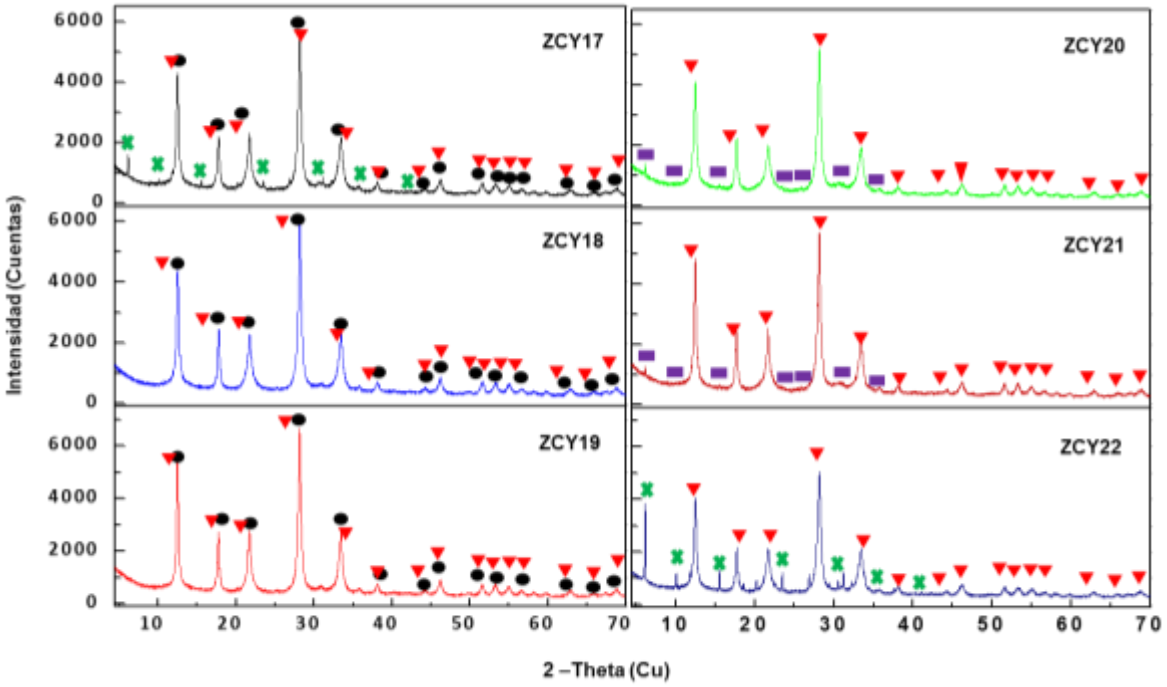


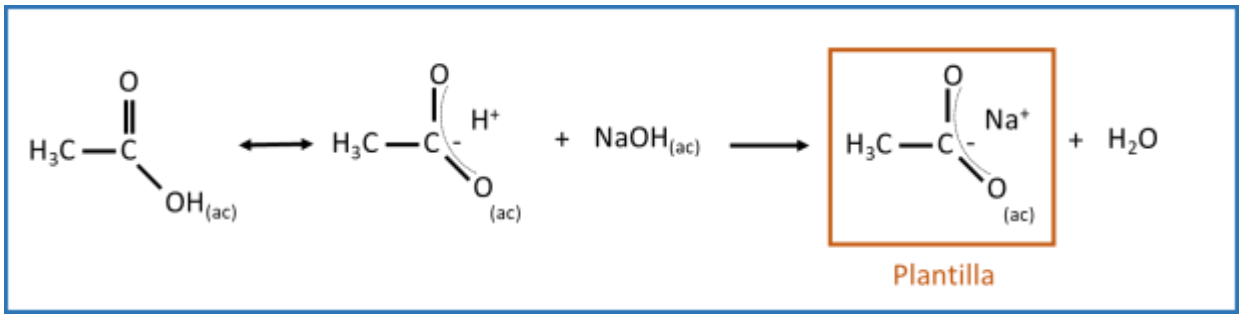
Tabla 20 Fases formadas en el proceso de síntesis con plantilla de ácido acético y variación de la relación Si/Al en el crudo de reacción.

	Nombre	PDF	Si/Al	ZCY17	ZCY18	ZCY19	ZCY20	ZCY21	ZCY22
●	Zeolita P $(Na_6 Al_6 Si_{10} O_{32} (H_2O)_{12})$	71-0962	1,67	X	X	X			
✖	Faujasita de sodio $Na_2Al_2 Si_{3,3}O_{10,6} .7H_2O$	12-0228	1,65	X					X
▼	Zeolita P (Na) $Na_{3,6}Al_{3,6}Si_{12,4}O_{32} .14H_2O$	44-0052	3,44	X	X	X	X	X	X
■	Zeolita Y $Na_{6,88}(Na_{56}((Al_{55,68} Si_{136,32}) O_{384}))$	83-1084	2,45				X	X	

En general, se observa que los materiales formados en todos los procesos presentan baja cristalinidad, siendo las máximas intensidades no superiores a 6800 cuentas; todos los perfiles tienen ciertas similitudes en sus señales como lo son 5 picos de base ancha e intensidad alta entre 12 y 35° 2-Theta los cuales se atribuyen a fases cristalinas de zeolitas tipo NaP, se observa que 4 de los perfiles presentan

otro tipo de señal, siendo estas más agudas y de menor intensidad atribuidas principalmente a fases tipo Faujasita; por otra parte, en todos los procesos se obtienen zeolitas NaP de alta relación molar Si/Al que varían desde 1,65 hasta 3,44. Analizando la dinámica de reacción de los sistemas, lo que ocurre en el crudo que es de carácter básico al mezclar la solución de ácido acético es una neutralización formando la correspondiente sal orgánica más agua, como se muestra en la **Figura 24**; el acetato de sodio de masa molecular 82,03g/n y gran estabilidad térmica (temperaturas de ebullición sobre 300°C) resulta ser la plantilla real del proceso. Como observación, cuando se realizaron los experimentos al momento de la neutralización, los sistemas aumentan su temperatura calentando los crudos sobre los 37°C, esto ocurre por la energía interna que libera la formación de los enlaces covalentes que son más estables en la molécula agua.

Figura 23 Reacción de formación de la plantilla en el crudo de reacción



Por otra parte, se observa que en los sistemas que emplean relaciones molares Si/Al en el crudo menores a 8, tienden a formar fases de zeolitas con relación molar baja (valores de 1,65 – 1,67); pero cuando esta relación en crudo aumenta sobre 8, se forman zeolitas de mayor relación (valores de 2,45 – 3,44). Basados en estos resultados, se decide trabajar con las condiciones de síntesis de empleadas en el sistema **ZCY 21** en la siguiente etapa.

6.3.3.2 Variación de la concentración de la plantilla orgánica. Esta etapa complementa el estudio anterior, básicamente se varió el volumen de ácido acético de 10 a 40% (volumen total del reactor) compensando con mezcla de soluciones

Si/Al para mantener un volumen total de crudo del 60%; así en la **Figura 25** se presentan los perfiles de los cuatro solidos obtenidos productos de la reacción. Las fases encontradas mediante un análisis cualitativo empleando el programa Search Match de los materiales se encuentran reportadas en la **Tabla 21**.

Figura 24 Comparación de perfiles obtenidos en el proceso síntesis con relación molar Si/Al de 9 y variación en la proporción de ácido acético.

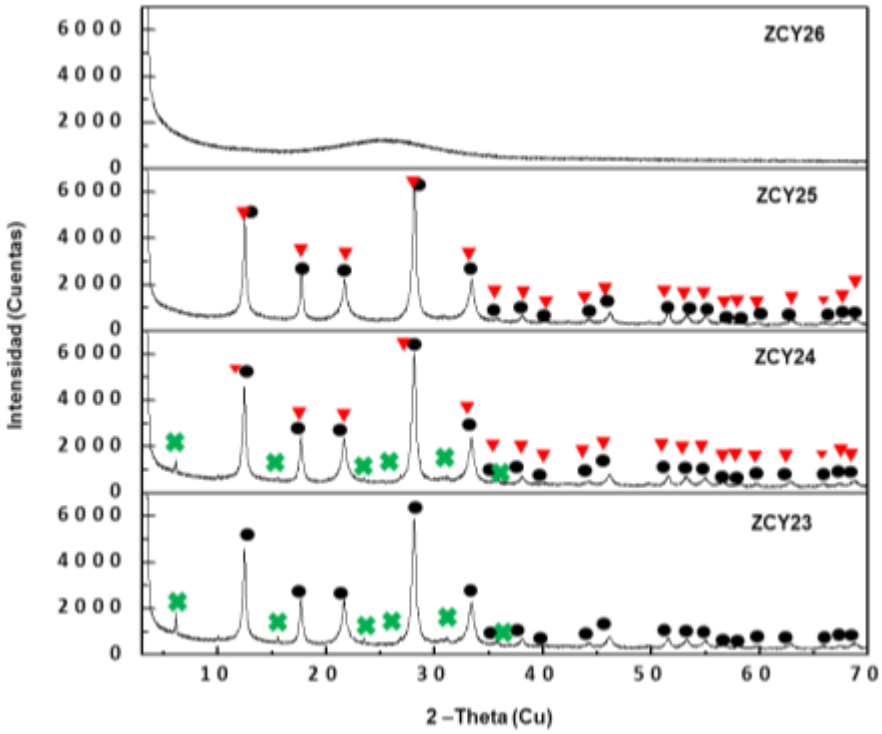


Tabla 21 Fases formadas en el proceso de síntesis con relación molar Si/Al de 9 y variación en la concentración de la plantilla de ácido acético.

	Nombre	PDF	Si/Al	ZCY23	ZCY24	ZCY25	ZCY26
●	Zeolita P $(Na_6 Al_6 Si_{10} O_{32} (H_2O)_{12})$	71-0962	1,67	X	X	X	
✖	Faujasita de sodio $Na_2Al_2 Si_{3.3}O_{10.6} .7H_2O$	12-0228	1,65	X	X		
▼	Zeolita P (Na) $Na_{3.6}Al_{3.6}Si_{12.4}O_{32} .14H_2O$	44-0052	3,44		X	X	

Se observa una diferencia de forma en el perfil **ZCY26** el cual corresponde a 20% de mezcla de precursores Si/Al y 40% de solución ácido acético; considerando que el volumen de ácido es superior al de precursores, el crudo final fue de carácter ácido siendo un medio hostil para el crecimiento de estructuras zeolíticas complejas y tendiendo a formar solidos amorfos rápidamente. En los demás sistemas, el carácter del crudo final fue de neutro a básico, lo que permitió la formación de materiales zeolíticos de baja cristalinidad, no superando las 6.000 cuentas de intensidad; en todos los casos se observan 5 señales principales de base ancha entre 10 y 35° 2-Theta, los cuales se atribuyen a fases cristalinas de zeolitas tipo NaP, también se observa que los sistemas de carácter básico, forman levemente otro tipo de señales antes de 10° 2-Theta, los cuales se atribuyen a estructuras cristalinas tipo faujasita. Finalmente, el sistema que presentaba carácter neutro en su crudo, parece ser el más selectivo al momento de formar estructura zeolíticas tipo NaP.

Respecto a la eficiencia de las reacciones, la masa de solido obtenido como producto principal fue mayor según aumentaba la proporción de los precursores en el crudo del sistema. Debido a esto se seleccionó el material **ZCY24** para continuar en la siguiente etapa (Si/Al: 9, Relación crudo: Precursores-Plantilla 40:20, Env 24h, Reacc 90°C 24h).

6.3.4 Estudio de la influencia de solventes orgánicos en crudos de reacción con plantilla orgánica. Basados en los resultados obtenidos empleando solventes orgánicos y plantillas en el medio de reacción, en esta etapa se combinaron las características de ambos sistemas, además de incluir un nuevo solvente de menor punto de ebullición con el objetivo de sintetizar la fase cristalina con mayor relación molar Si/Al posible; así en la **Figura 26** se presentan los perfiles obtenidos al mantener el 40% del crudo de precursores de síntesis Si/Al:9, 20% de ácido acético y 10% de solvente orgánico heptano **(ZCY30)**, etanol **(ZCY31)** y acetona **(ZCY32)**.

Las fases encontradas mediante un análisis cualitativo empleando el programa search match se reportan en la **Tabla 22.**

Figura 25 Comparación de perfiles obtenidos al combinar condiciones de solventes orgánicos-plantillas en medio de reacción.

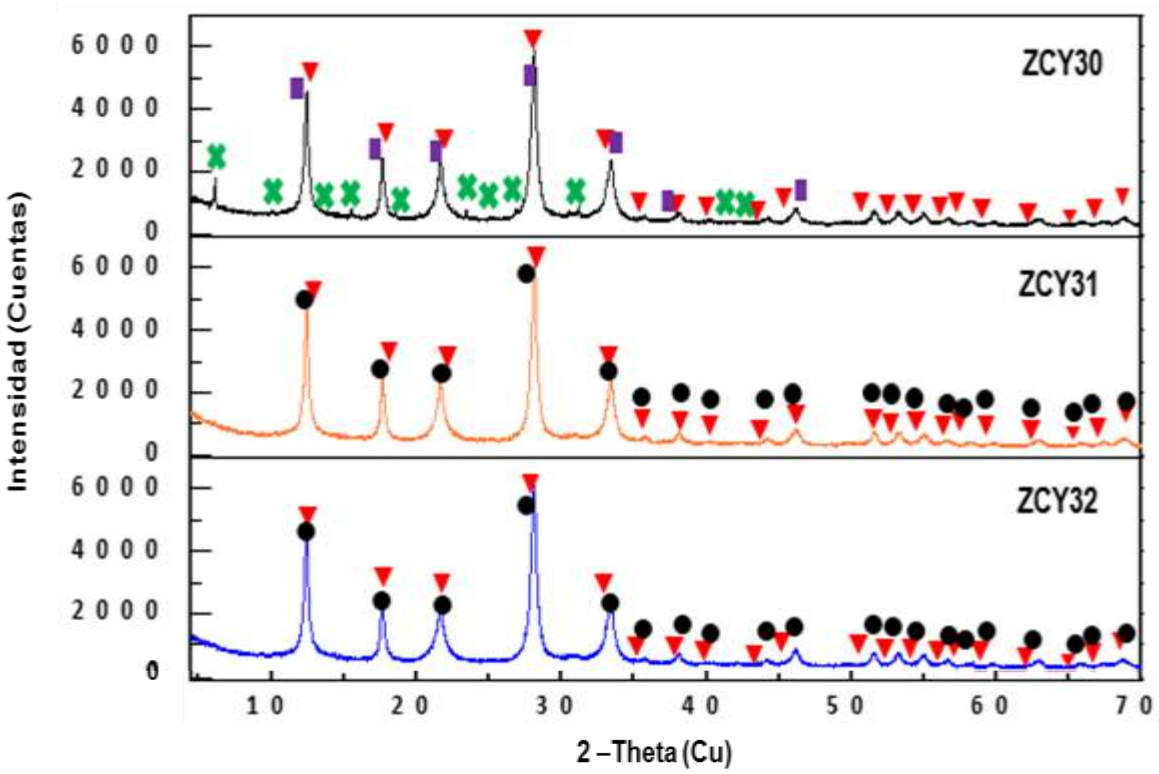


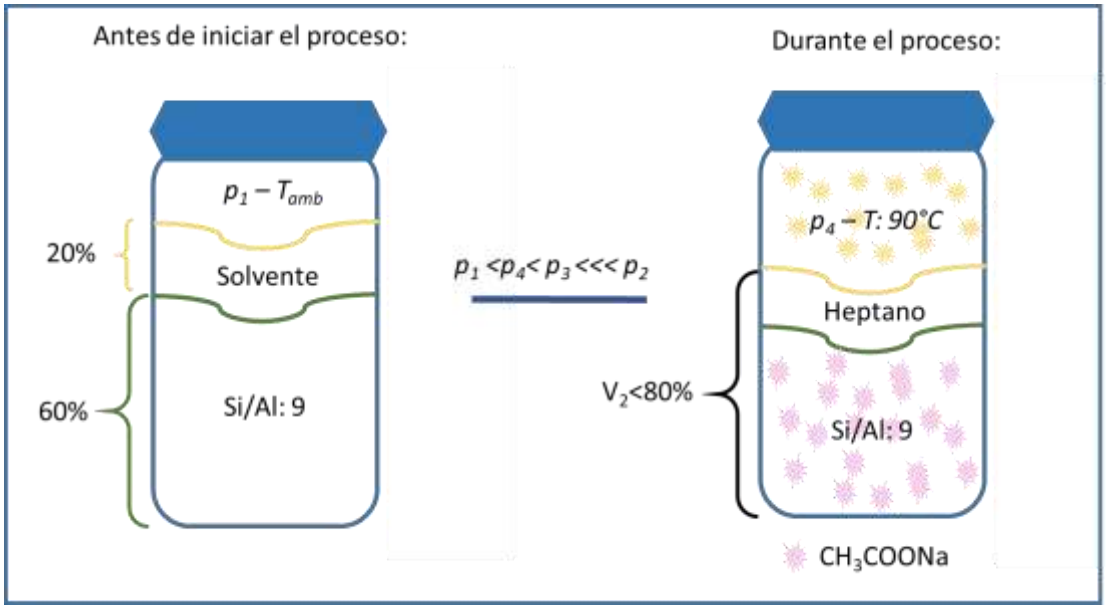
Tabla 22 Fases formadas en sistemas al combinar condiciones de solventes orgánicos-plantillas en medio de reacción.

	Nombre	PDF	Si/Al	ZCY30	ZCY31	ZCY32
●	Zeolita P $(Na_6 Al_6 Si_{10} O_{32} (H_2O)_{12})$	71-0962	1,67		X	X
✖	Zeolita Y $Na_{2.06}Al_2Si_{3.8}O_{11.63}.8H_2O$	38-0240	1,9	X		
▼	Zeolita P (Na) $Na_{3.6}Al_{3.6}Si_{12.4}O_{32}$.$14H_2O$	44-0052	3,44	X	X	X
■	Alumino silicato de Sodio Hidratado $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}.27H_2O$	47-0162	1	X		

En general, todos los perfiles se observan señales de base ancha e intensidad baja entre 10 y 35º 2-Theta, que corresponden a fases cristalinas de zeolitas tipo NaP; por otra parte, el perfil del sistema **ZCY30**, el cual utilizó el nuevo solvente heptano, presenta otra serie de señales de menor intensidad y base de pico delgada, atribuyendo a fases tipo faujasita de relación molar Si/Al medio (1,9). Todos los sólidos presentan baja cristalinidad, no superando las 6000 cuentas de intensidad.

La dinámica en el crudo de reacción en estos sistemas combina las propiedades de los estudios presentados anteriormente, los solventes heptano **(ZCY30)** y acetona **(ZCY32)** se evaporan del crudo pasando al espacio cabeza, el etanol **(ZCY31)** forma el azeótropo con el agua disminuyendo la temperatura de ebullición del solvente y en todos los casos se aumenta la presión interna; mientras que el ácido acético neutraliza el pH y genera la plantilla que permanece en el crudo de reacción. Las características generales del heptano es que presenta un punto de ebullición similar al del agua (95-98 ºC), peso molecular alto (100,20 g/n) e inmiscible con agua, por lo que forma una segunda fase en el crudo cambiado levemente las propiedades internas del sistema como se muestra en la **Figura 27**.

Figura 26 Representación de reactor con solvente heptano en crudo



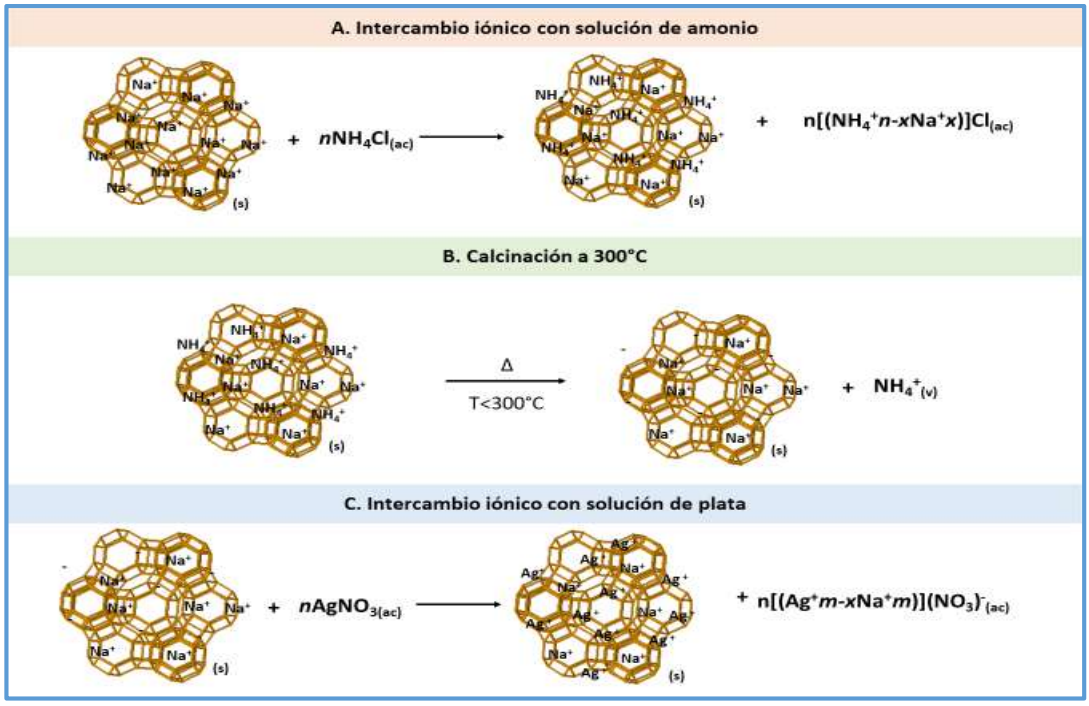
Nuevamente se observa que en todos los casos se forman zeolitas tipo NaP de relaciones molares entre 1,67 a 3,44. El sistema con heptano tiende a formar adicionalmente fases tipo faujasita de relación entre 1 y 1,9.

Concluyendo esta etapa se decide que las mejores condiciones de síntesis en el proceso de formación de zeolitas tipo NaP y faujasita corresponden a las empleadas en el sistema **ZCY31** (40% crudo Si/Al:9, 20% AA, 10% EtOH, Env 24h, Reacc 90°C 24h), ya que es el sistema que genera mayor eficiencia de producto final.

6.4 INCLUSIÓN DE ION PLATA

Se realizó el intercambio de iones en las estructuras de los materiales zeolíticos, de cationes sodio (Na^+) a plata (Ag^+) con el objetivo de aprovechar las propiedades biocidas que presenta el segundo catión y que pueden ser transferidas a la estructura que lo contiene; la **Figura 28** muestra la serie de intercambios que se emplearon en este proceso, utilizando como ejemplo la zeolita faujasita (sucede del mismo modo para zeolita NaP).

Figura 27 Serie de reacciones de proceso de intercambio global en zeolitas empleando el método GIQUE.



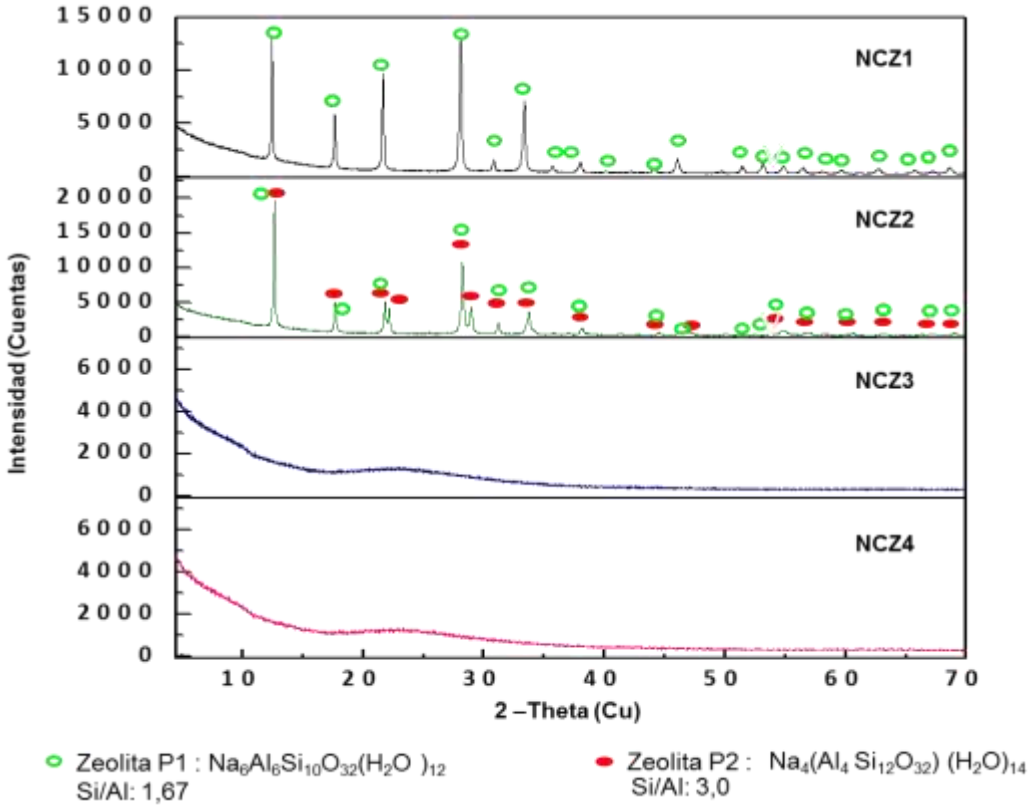
El objetivo de la reacción A es cambiar la naturaleza del catión interno que estabiliza la estructura zeolítica; así el cambiar el sodio de alta estabilidad térmica y punto de ebullición (sodio elemental: ~ 883 °C) a amonio de baja estabilidad térmica y punto de ebullición (estado puro: - 33 °C) facilita lo que son los procesos posteriores, estos procesos no son ideales por lo que al final de la reacción se obtendrá un material zeolítico estabilizado con ambos tipos de cationes; en la reacción B, que continua el proceso se realiza una desorción térmica en el material, eliminando los cationes amonio de baja estabilidad generando vacancias para cargas positivas dentro de la estructura, en este mismo proceso por las elevadas temperaturas se eliminan las moléculas de agua estructurales facilitado por el mismo cambio de atmosfera que se genera en el sistema, produciendo una desestabilización de cargas internas en el material zeolítico a valores negativos. Finalmente, la reacción C en el material de carácter iónico, ocurre rápidamente al ponerlo en contacto con la solución de plata, ya que la zeolita necesita estabilizar tanto las cargas negativas que ha ganado en

el proceso anterior como las mismas moléculas de agua estructural para ganar estabilidad química.

6.4.1 Intercambio iónico de plata con zeolitas sintetizadas con condiciones GIQUE. Este primer estudio se realizó sobre las zeolitas sintetizadas bajo condiciones normales **NCZ1** y **FCZ1**; el análisis inicia con la zeolita NaP donde la

Figura 29 presenta la serie de perfiles obtenidos en cada reacción del proceso según se explica en la **Figura 28**.

Figura 28 Intercambio iónico con plata en la zeolita NaP

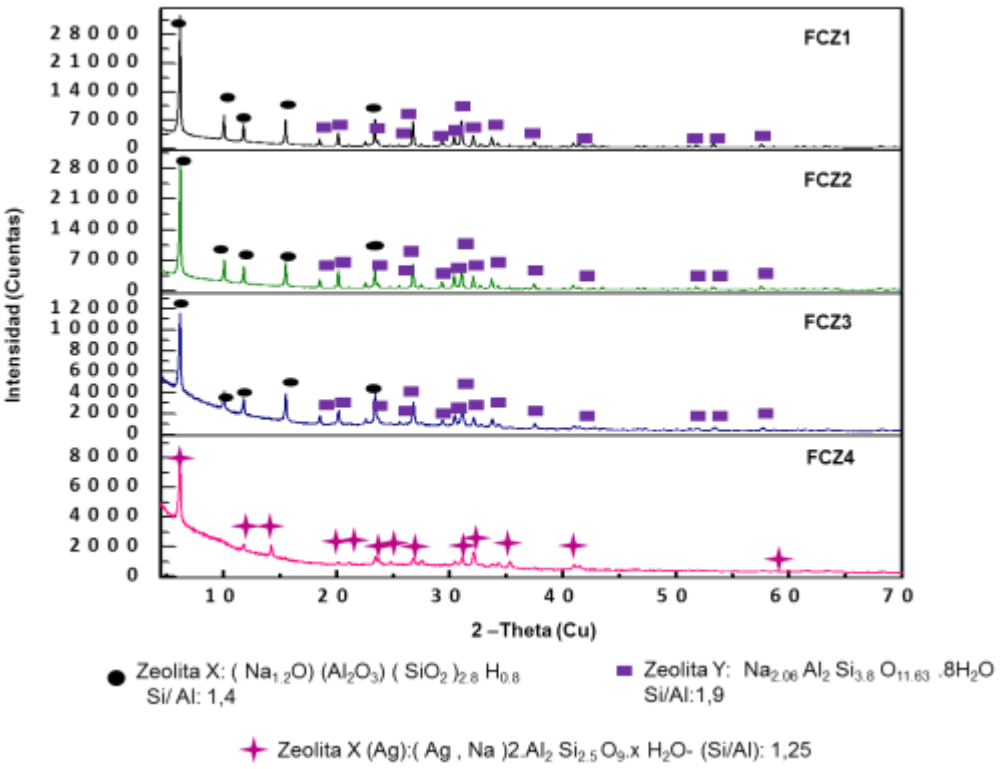


Para este material, se observa claramente un cambio de forma del perfil desde que se realizó el tratamiento de calcinación a 300°C, perdiéndose todo tipo de señal bien definida y formando un alza de la base del perfil entre 15 y 35° 2-Theta, atribuido como característica de solidos amorfos; este resultado nos indica que el material no

es estable estructuralmente para soportar estas temperaturas del proceso. Respecto a la primera reacción **(NCZ2)** correspondiente al intercambio con catión amonio, se puede observar la aparición de un segundo tipo de zeolita NaP con una relación molar Si/Al mayor, pero que sigue siendo inestable en la segunda parte del proceso, posiblemente por la estabilidad que presentaba su precursor de menor relación molar Si/Al. Finalmente, el tercer proceso correspondiente al intercambio con el catión plata (I) ocurre en el material uniéndose por enlaces iónicos con las celdas y cavidades de los materiales amorfos.

Respecto a la zeolita faujasita la **Figura 30** presenta la serie de perfiles obtenidos en cada reacción del proceso según se explica en la **Figura 28**.

Figura 29 Intercambio iónico con plata en la zeolita Faujasita.



Comparando los resultados de la zeolita Faujasita contra la zeolita NaP, este material es más estable estructuralmente al proceso global de intercambio iónico con plata, ya que cuando esté concluye se mantiene el tipo de estructura faujasita con una baja relación molar Si/Al. El principal pico representativo se puede observar alrededor de 4° 2-Theta, seguido por una serie de picos de menor intensidad principalmente acumulados entre 20 y 35° 2-Theta, todos atribuidos a zeolitas tipo faujasita. Analizando las intensidades en cuentas alcanzadas por los sólidos obtenidos en cada reacción, nuevamente el proceso de calcinación muestra que es el que más afecta la estabilidad de la estructura, disminuyendo la cristalinidad del material alrededor de 16.000 cuentas.

Al concluir esta etapa, ambos materiales obtenidos se analizaron en la siguiente etapa de actividad biológica.

6.4.2 Intercambio iónico con plata de la zeolita NaP de alta relación. Este segundo estudio se realizó sobre la zeolita NaP sintetizada en la etapa de anterior **ZCY31**; la **Figura 31** presenta la serie de perfiles obtenidos en cada reacción del proceso según se explica en la reacción de la **Figura 28**. Las fases encontradas mediante un análisis cualitativo empleando el programa search match se reportan en la **Tabla 23.**

Figura 30 Intercambio iónico con plata de la zeolita NaP de alta relación.

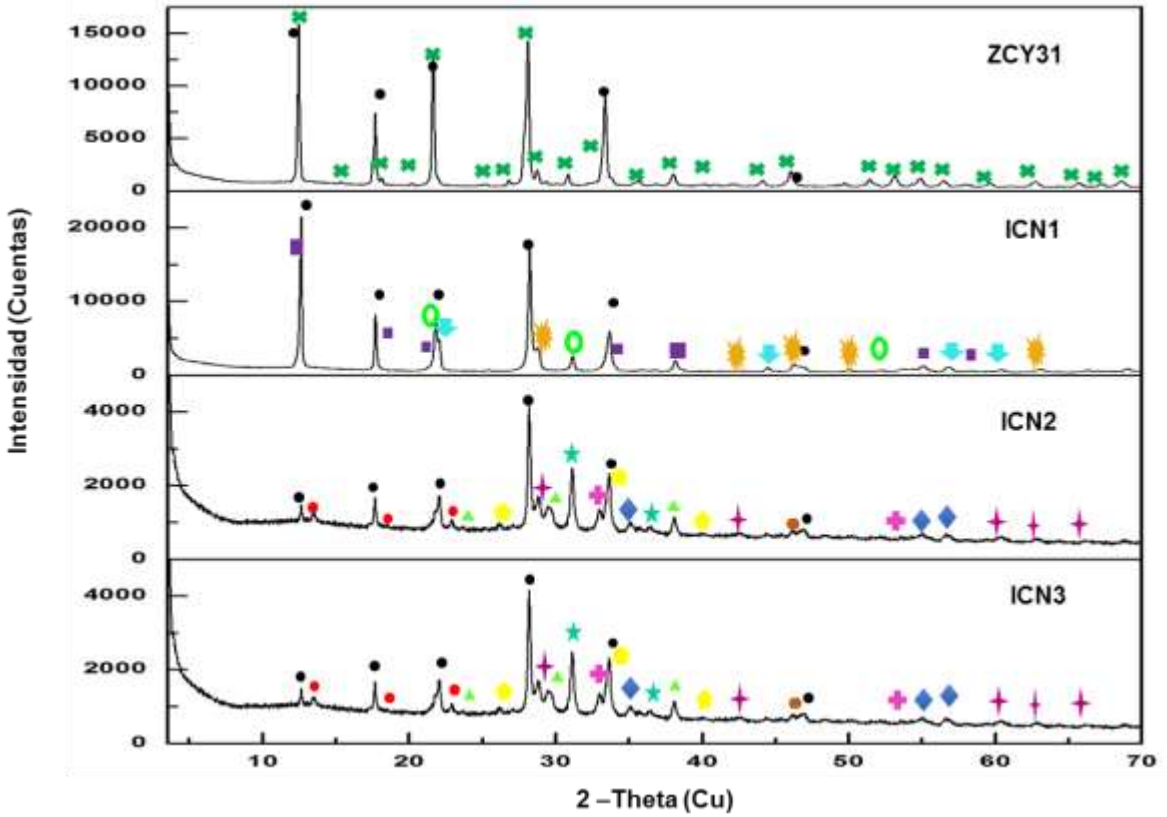


Tabla 23 Relación de fases halladas en el análisis cualitativo luego del intercambio iónico con plata en la zeolita NaP de alta relación

	Nombre	PDF	Si/Al	ZCY31	ICN1	ICN2	ICN3
●	Zeolita P (Na) $Na_{3.6}Al_{3.6}Si_{12.4}O_{32}$ .14H_2O	44-0052	3,44	X	X	X	X
✖	Aluminosilicato de Calcio $Na_4Ca(Si_{10}Al_6)O_{32}$ .12 H_2O	35-0559	1,67	X			
■	Aluminosilicato Hidratado $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}$ .27H_2O	47-0162	1		X		
⬇	Oxido de Silicio SiO_2	82-1554	--		X		
✸	*Coesita* SiO_2	77-1726	--		X		
○	*Cristobalita* SiO_2	76-0939	--		X		
✦	*Cuarzo* SiO_2	81-0068	--			X	X
◆	Peróxido de Sodio Na_2O_2	74-0895	--			X	X
⬟	*Coesita* SiO_2	83-1831	--			X	X
	Cuarzo	70-2538	--			X	X

	SiO_2						
	Filipsita (Na) $Na_{6.4}Al_{6.4}\ Si_{9.6}O_{32.4}.6\ H_2O$	24-1046	1,5			X	X
	Opal-A $SiO_2.\ x\ H_2O$	38-0448	--			X	X
	Cristobalita –A SiO_2	82-1233	--			X	
	Zeolita P $Na_{3.6}Al_{3.6}Si_{12.4}O_{32}\ .14H_2O$	80-0700	3,4			X	
	Albita $NaAlSi_3O_8$	10-0393	3			X	
	Natrolita $Na_2(Si_3Al_2)O_{10}\ \cdot 2H_2O$	82-0235	1,5			X	
	Oxido de Plata Ag_2O	75-1532	--				X
	Plata Ag	89-3722	--				X

Comparando los resultados de la NaP contra la zeolita de NaP de baja relación *NCZ1*, este material es más estable estructuralmente al proceso de intercambio empleado ya que cuando concluye el proceso de calcinación, aunque se forman múltiples fases, se logran mantener las características de las faujasitas de NaP de alta relación molar Si/Al tomando valores sobre 3, aun así, se observa que nuevamente la calcinación es la etapa que más afecta la estructura interna del material. En el producto final se **ICN3** forman 9 diferentes tipos de estructuras cristalinas, incluyendo dos fases de plata por lo que se considera que la inclusión de este ion en el material fue exitoso y se procedió a trabajar con este material la siguiente etapa del proyecto.

6.5 RECUBRIMIENTOS DE LADRILLOS CON MATERIAL ZEOLITICO-Ag^+

En esta etapa del proyecto se estudió la eficiencia de recubrimiento de zeolita en las probetas de ladrillo previamente elaboradas; de este modo, en la **Tabla 24** se presentan los resultados FRX obtenidos para las probetas **LCB1** - ladrillo blanco y **LCN1** probeta de ladrillo – 30% zeolita – Ag+ (**ICN3**).

Tabla 24 Resultados FRX de probetas LCB1 - ladrillo blanco y LCN1- probeta de ladrillo + 30% zeolita – Ag+

Elemento	LCB1 (Cuentas)	LCN1 (Cuentas)
Fe	136,72	72,65
Si	97,67	84,13
Al	5,53	3,69
K	4,24	5,45
Co	1,64	0,64
Pd	1,11	1,45
Ca	0,75	1,01
Mn	0,58	0,43
Ag	0,52	0,84
Ba	0,40	0,11
P	0,23	0,11
Zn	0,10	0,09
Cu	0,10	0,12
Ni	0,09	0,08
Mg	0,06	0,03
Na	0,05	0,52

Considerando que una interacción abarca todo evento en el que un fotón intercambia energía con un átomo, ejemplos como el efecto Compton y el efecto fotoeléctrico, esta interacción también es responsable del efecto fluorescente **[10]**, como se explicó en la base teórica, un electrón de las capas K o L del átomo absorbe un fotón de energía específica, éste sale expulsado generando una vacancia energética, la cual es rápidamente ocupada por un electrón de capa cercana, en este proceso libera energía que es característico de cada elemento.

Basados en este último principio, al comparar los resultados obtenidos entre **LCB1** y **LCN1,** se observa que los valores de intensidad más altos en ambos casos corresponden al hierro, silicio y aluminio, siendo coherente ya que la matriz principal es arcilla y como se ha demostrado con otros análisis, estos son los elementos principales que lo componen; claramente se ven diferencias en la intensidad de ciertas señales detectadas, la principal corresponde al elemento Plata, la cual en la muestra recubierta incrementa su intensidad drásticamente sobre el 60% (0.52 a 0.84 cuentas); del mismo modo se ven diferencias de intensidades en elementos

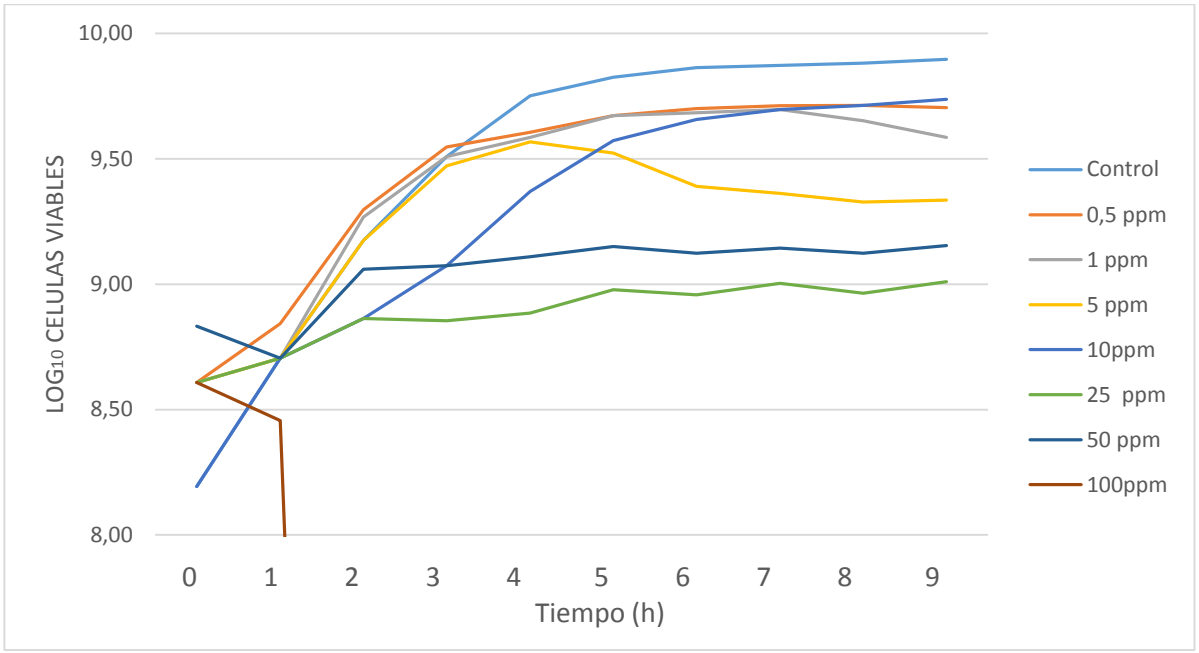
como Hierro, hay que tener en cuenta que la intensidad depende del número de átomos que interactúa con los fotones emitidos, ya que en **LCN1** hay una capa superficial de **ICN3** (Zeolita NaP intercambiada con Plata) donde los elementos mayoritarios son silicio, aluminio y plata; ésta capa oculta gran parte de la superficie arcilla, recubrimiento elementos típicos de la matriz.

6.6 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES BIOCIDAS DE LADRILLO RECUBIERTO CON ZEOLITA-Ag^{+}

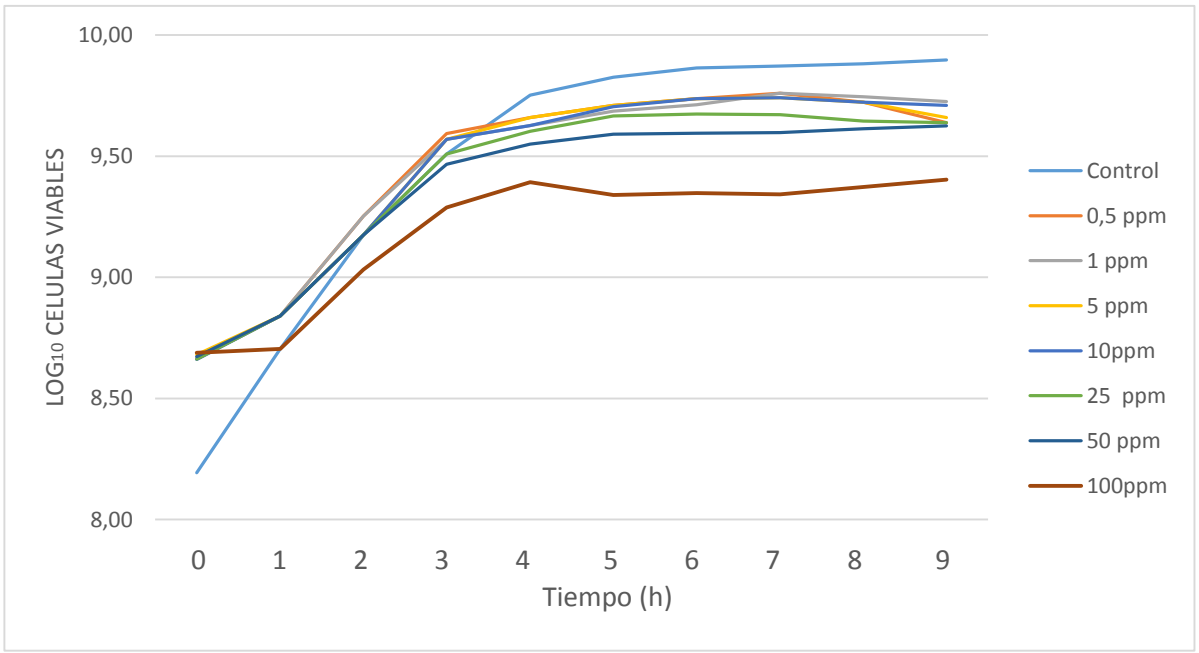
En esta etapa se evaluó las propiedades antibacterianas que presenta el material **LCN3,** los principales resultados obtenidos se presentan a continuación.

6.6.1 Determinación de concentración mínima inhibitoria (CMI) - Método en caldo. La **Figura 32** presenta las cinéticas de crecimiento de *E. coli* cuando se expone a diferentes concentraciones del material blanco **(LCB1)** y el material ladrillo recubierto **(LCN1)**. En general, en una curva de cinética de crecimiento se presentan cuatro fases principales; la primera fase de latencia corresponde a un periodo de adaptación de las bacterias a un nuevo ambiente, donde se aumenta la actividad metabólica, el tamaño celular, el contenido proteico y la masa. A continuación inicia una fase exponencial donde ocurren procesos de división celular de manera exponencial, aumentando la población bacteriana. Considerando que en un recipiente cerrado el crecimiento no puede ser infinito, inicia una fase estacionaria donde se detienen los procesos de división celular ya sea por falta de un nutriente esencial, falta de espacio, acumulación de productos tóxicos o combinaciones de estas; la última fase de declive corresponde a un decrecimiento progresivo en el número de bacterias vivas hasta llegar a valores de cero. **[53][5]**.

Figura 31 Cinética de crecimiento de *E. coli* O157:H7 frente a LCN1 y LCB1



a) *Comportamiento de crecimiento presentado frente a **LCN1**.*



b) *Comportamiento de crecimiento presentado frente a **LCB1**.*

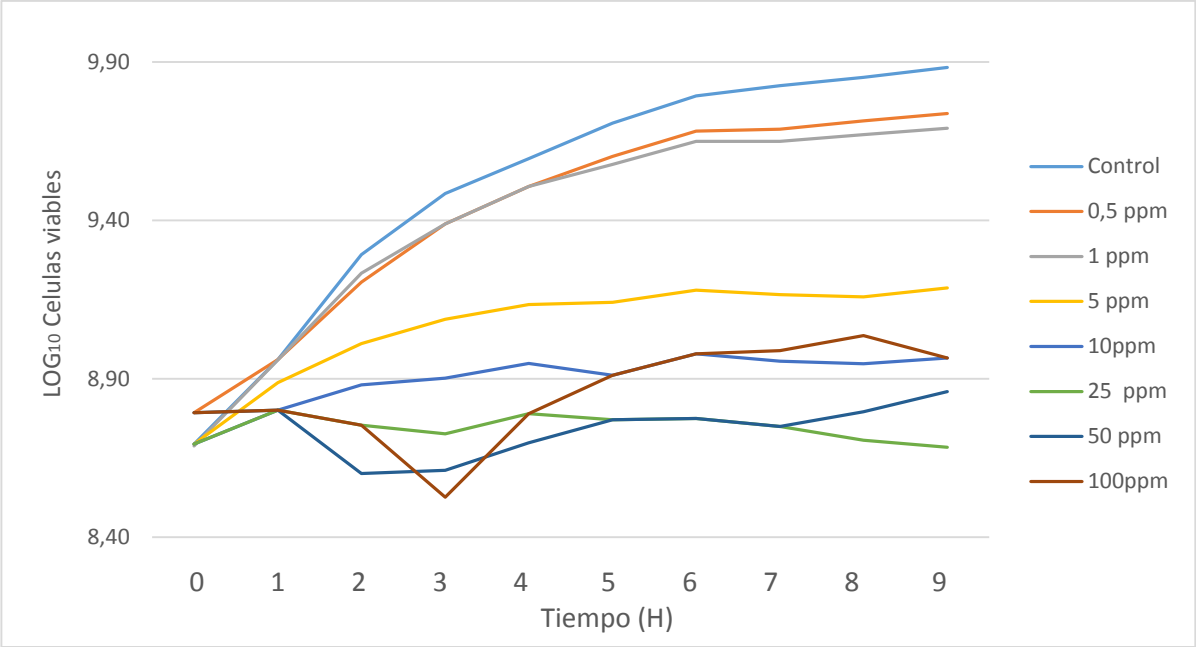
Al analizar las gráficas para la bacteria *E. coli* se observa que el estudio control no tiene fase de latencia, lo que indica que una vez incubado en el medio, inicia su fase exponencial iniciando los procesos de división celular; otro comportamiento atípico corresponde al presentado a 100ppm del material zeolítico **LCN1**, donde la fase de declive se presenta desde sus inicios; en los demás casos se presenta una fase de latencia, la cual culmina a un máximo de 1h para todos las concentraciones desde la siembra en el nuevo caldo de nutrientes; una vez inicia la fase exponencial se observan tres comportamientos distintos: 1) La muestra de control (sin ladrillo en el medio) toma aproximadamente 4h en concluir la fase, seguido del inicio de la fase estacionaria; 2) para los estudios donde se empleó el material **LCB1**, la fase exponencial puede oscilar entre 3-4h, seguido de la fase estacionaria; 3) los medios de cultivos con muestra de ladrillo con zeolita **(LCN1)** varía entre 3-4h en concentraciones entre 0,5mg/L – 10mg/L y luego se mantiene en fase estacionaria; para los estudios con concentración de 25 y 50mg/L, se observa una pendiente negativa atribuida a una limitación del crecimiento(inhibición de la cepa) y luego se mantiene en fase estacionaria con bajas concentración de células; el comportamiento para el estudio 100mg/L desde sus inicios presenta un decaimiento de la concentración de bacterias, atribuido a un inicio acelerado de su fase declive. En las cinéticas de crecimiento de *E. coli* frente a las diferentes concentraciones de **LCN1** (*gráfica a*), la CMI que inhibió por encima del 50% y del 99% de las cepas de *E. coli* fueron de 5mg/L y de 25 mg/L respectivamente, esto se ve reflejado en la **Tabla 25** en donde se reportan los porcentajes de cepas inhibidas y las concentraciones mínimas inhibitorias CMI.

Tabla 25 Resultados de inhibición de crecimiento de E. coli frente a LCB1 y LCN1

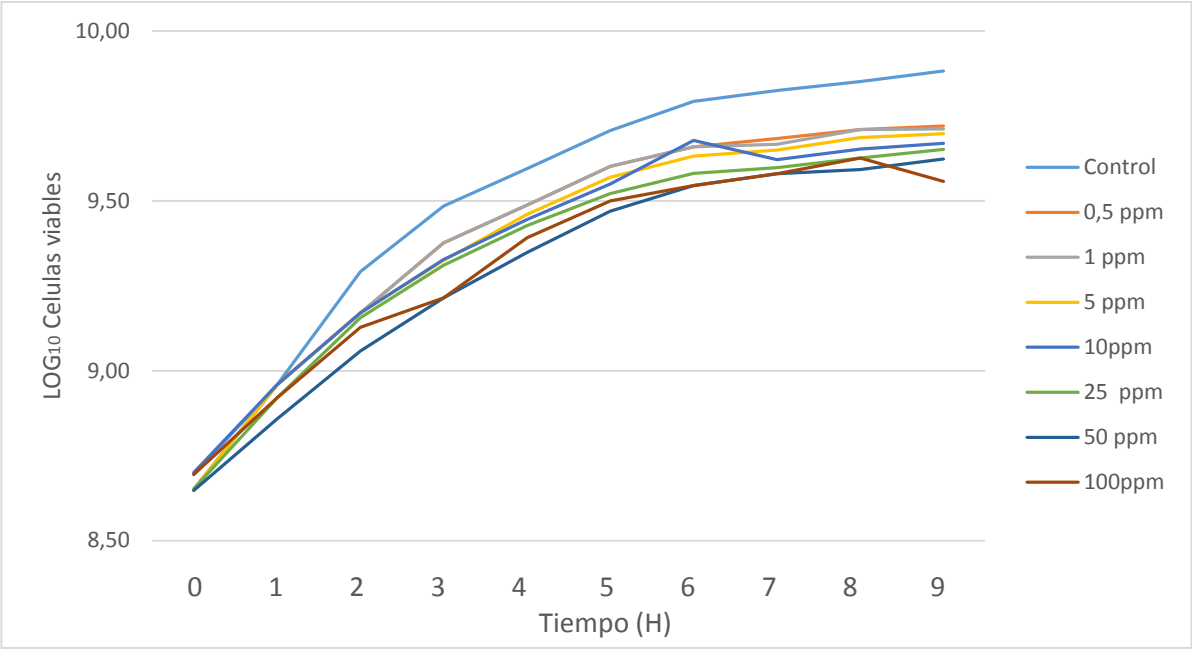
	Inhibición en el crecimiento bacteriano *E. coli*						
Concentración (mg/L) / Material	100,0	50,0	25,0	10,0	5,0	1,0	0,5
LCB1	79,27%	60,25%	49,98%	39,88%	37,95%	34,78%	30,67%
LCN1	99,89%	99,83%	99,81%	98,78%	90,54%	49,56%	49,24%

La **Figura 33** presenta las cinéticas de crecimiento de *SARM* cuando se expone a diferentes concentraciones del material blanco **(LCB1)** y el material ladrillo recubierto **(LCN1)**. El comportamiento de la cinética de crecimiento presenta las mismas fases mencionadas para *E. coli.*

Figura 32 Cinética de crecimiento de *SARM* frente a **LCN1** y **LCB1**



a) *Comportamiento de crecimiento presentado frente a **LCN1.***



b) *Comportamiento de crecimiento presentado frente a **LCB1**.*

Respecto al comportamiento frente a la bacteria SARM, se observan dos comportamientos diferentes para los materiales **LCN1** y **LCB1**; tanto para el control como para los estudios con **LCB1** a diferentes concentraciones, una vez se incuban en el nuevo medio de cultivo inicia la fase

Exponencial, no se evidencia claramente una permanencia en la fase de latencia; respecto a los estudios realizados con **LCN1**, el comportamiento se puede dividir en dos grupos, primero el presentado por los controles menores o iguales a 10ppm, y segundo el presentado por los controles mayores o iguales a 25ppm.

Nuevamente se observa que el tiempo necesario para que la bacteria *SARM* culmine la fase de latencia corresponde a 1h desde la siembra en el nuevo caldo de nutrientes; una vez inicia la fase exponencial se presenta un comportamiento similar a *E. coli*: 1). La muestra de control (sin ladrillo en el medio) toma aproximadamente 6h en concluir la fase, y posterior a ello se mantiene en fase estacionaria; 2) los medios de cultivos con ladrillo sin zeolita **(LCB1)** les toma aproximadamente entre

5-6h concluir la fase exponencial, donde se observa que el comportamiento en la cinética de crecimiento es similar a las diferentes concentraciones del material de estudio, seguido del inicio de la fase estacionaria; 3) los medios de cultivos con muestra de ladrillo con zeolita **(LCN1)**, a concentraciones menores o iguales a 1mg/L de material se demora en concluir la fase exponencial aproximadamente 6h, mientras que para concentraciones entre 5mg/L-10mg/L se observan fases exponenciales entre 1h-3h y luego se mantienen en fase estacionaría, para concentraciones de 25mg/L-100mg/L hay un decaimiento en la pendiente de las gráficas mostrando que hay una limitación del crecimiento de las unidades funcionales relacionándolo con la inhibición de estás para cada una de las respectivas concentraciones de material.

En la **Tabla 26** se presentan los resultados de inhibición del crecimiento de *SARM*, se observa que la CMI que inhibió el 50% y el 99% de las cepas de SARM fueron 1,0mg/L y 25mg/L respectivamente.

Tabla 26 Resultados de inhibición de crecimiento de SARM frente a **LCB1** y **LCN1**

	inhibición en el crecimiento bacteriano *SARM*						
Concentración (mg/L) Material.	100,0	50,0	25,0	10,0	5,0	1,0	0,5
LCB1	62,67%	46,37%	43,45%	40,34%	38,64%	38,56%	33,26%
LCN1	99,76%	99,68%	99,34%	98,89%	92,23%	50,34%	48,76%|

Al analizar los resultados generales para las dos bacterias, se observa que para la cepa bacteriana Gram positiva *SARM*, los valores de CMI fueron menores que para la cepa Gram negativa *E. coli* lo que se atribuye principalmente a las características de la pared externa de la bacteria, siendo más susceptible al ataque y desestabilización las bacterias Gram positivas; además, la pared en las bacterias Gram negativas actúa como barrera de permeabilidad, por lo que tiene menor probabilidad de ser atacada internamente por el agente biocida.

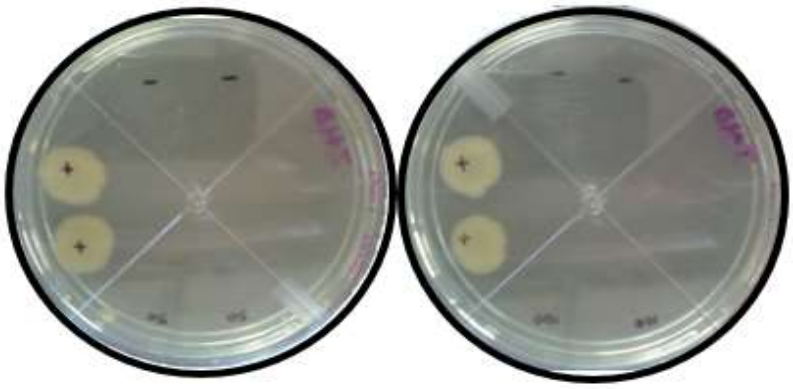
Basados en los resultados de concentración mínima inhibitoria (CMI), en esta etapa se decide estudiar la concentración mínima bactericida (CMB) inoculando los cultivos con concentraciones superiores a 25mg/L de **LCN1** en nuevos caldos de crecimiento por 12h. Los resultados obtenidos al concluir esta etapa se muestran en la **Tabla 27**.

Tabla 27 Valores de absorbancia registrados al concluir el experimento de CMB

	Concentración (mg/L)	*E. coli* (abs)	*SARM* (abs)
LCN1	100	0,009	0,009
	50	0,008	0,013
	25	0,387	0,634

En la **Figura 34** se observa que para concentraciones superiores a 50mg/L del material de estudio no se evidencia crecimiento de ninguna de las cepas de estudio, siendo este valor el correspondiente al CMB para ambas cepas de estudio.

Figura 33 Resultado de crecimiento bacteriano en test CMB



(a) 50mg/L (b) 100mg/L

7. CONCLUSIONES

Se logró cumplir con los objetivos propuestos para la presente investigación: desarrollar nuevos materiales cerámicos arcilla – zeolita - Ag^+ que presenten actividad biocida contra las bacterias Escherichia coli y Staphylococcus aureus contaminantes de agua potable.

Se establecieron las mejores condiciones de síntesis hidrotérmica alcalina para la formación de zeolitas tipo NaP y faujasita, siendo estas una relación de Si/Al:9 con una ocupación del 40% del reactor de teflón, 20% en volumen de ácido acético, 10% de Etanol con un tiempo de Envejecimiento de 24 horas a temperatura ambiente seguido de un tiempo de reacción de 24 horas a 90°C.

Se logró la inclusión del ion plata en las zeolitas sintetizadas NaP y Faujasita presentando mejor estabilidad estructural luego del proceso de calcinación la zeolita NaP de relación molar Si/Al 3,44; material de mayor relación molar.

Se logró caracterizar todos los materiales obtenidos en los procesos de síntesis, intercambio iónico y recubrimiento de ladrillo empelando las diferentes técnicas instrumentales Difracción de rayos X, Fluorescencia de rayos X y Espectrocopia infrarrojo con transformada de Fourier.

Se determinó que para cepas de *E. coli* y *S. aureus* resistente a meticilina, los materiales ladrillo recubierto con zeolita-Ag^+ presentaron un CMI que inhibió más del 99% de las cepas con una concentración de 25mg/L del material, y se evidenció actividad bactericida para concentraciones superiores a 50mg/L del material, siendo este el valor de CMB.

8. RECOMENDACIONES

Estudiar la mineralogía general que presenta la cantera de arcilla LADRILLOS Y TUBOS, ubicada en la vía Girón – Santander- Colombia, con el objetivo de estandarizar la composición que presenta el precursor obtenidos en este terreno

Estudiar nuevos métodos de purificación de materiales arcillosos, a través de procesos de lixiviación tanto acidas como básicas, con el fin de eliminar metales de transición, principalmente hierro y emplear este abundante material como precursor de silicio en procesos de síntesis de zeolitas.

Basados en los resultados globales de síntesis, se propone estudiar el aumento del volumen de sistema, manteniendo las condiciones de síntesis encontradas para ZCY31 y obtener la mayor cantidad de masa del material para uso a nivel industrial.

Se recomienda realizar ensayos de inclusión de ion plata en zeolitas de relación molar Si/Al mayor a 10 y realizar estudios de la determinación de concentración mínima inhibitoria (CMI) y de la determinación de concentración mínima bactericida (CMB).

Realizar un ensayo industrial en LADRILLOS Y TUBOS, con el objetivo de obtener un lote de producción de ladrillo recubierto con material zeolítico biocida, determinar los tiempos y condiciones iniciales del proceso y realizar un estudio de control real con los ladrillos obtenidos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. AFANADOR, N., et. Al., Propiedades físicas y mecánicas de ladrillos macizos cerámicos para mampostería. Ciencia e ingeniería neogranadina. 2012. 22: 43-58.
2. ALONSO ,D., Síntesis de zeolita LTA-Ag a partir de vidrio y aluminio post-consumo. Ensayos preliminares de su uso como bactericida. Universidad Santo Tomas Bucaramanga. 2014. Bucaramanga, Colombia.
3. ALVAREZ, S., Optimización del proceso de mezcla de arcilla para la producción de ladrillos, en el sector artesanal. Universidad de Cuenca. 2014. Cuenca, Ecuador.
4. AMAYA, A., Síntesis de zeolitas tipo Na-P a partir de sílice gel post consumo y aluminio de desecho comercial. Estudio de su actividad como intercambiador iónico y fijador de amonio. Universidad Industrial de Santander. 2014. Bucaramanga, Colombia.
5. AMIN, R., et. Al., Rapid and sensitive microplate assay for screening the effect of silver and gold nanopartivles on bacteria. Nanomedicine. 2009. 46: 637-643.
6. APARICIO, A., 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 silicatos derivado de tamo de arroz y diatomita. Universidad Industrial de Santander. 2014. Bucaramanga, Colombia.
7. APARICIO, M., et. Al., Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. Mundo Nano. 2010. 32: 62-71.
8. ARCOS, M., et. Al., Indicadores microbiológicos de contaminación de las fuentes de agua. NOVA. 2005. 3: 69-79.
9. BARRAZUELA, J., Proceso productivo de los ladrillos de arcilla producidos en la región de Piura. Universidad de Piura. 2014. Piura, Venezuela.
10. BECKHOFF, B., et. Al., Handbook of practical X-ray fluorescence analysis. Springer. 2006. 5: 309-317.

11. BELVER, C., et. Al., Easy synthesis of K-F zeolites from kaolin, and characterization of this zeolite. Journal of Chemical Education. 2006. 83: 1541-1542.
12. BERGAYA, F., et. Al., General introduction: clays, clay minerals, and clay science. Handbook of clay science. 2006. 1: 1-18.
13. BESOAIN, E., Mineralogía de arcillas de suelos. Instituto Interamericano de cooperación para la agricultura. 1985. 1. 200-215.
14. BOIX, N., et. Al., Perfiles antibacterianos Novoescoscia XS. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio. 2010. 48: 17-33.
15. CARRIAZO, J., et. Al., Caracterización térmica y espectroscópica de arcillas pilarizadas con soluciones polihidroxocationocas de Al, Ce, Fe. Revista Colombiana de Química. 2008. 37: 189-202.
16. CANILLADA, A., Cerámicas: origen, evolución y técnica. Universitat per a Majors. 2007. Castellon, España.
17. COGHI, L., et. Al., M.A.B. Revestimientos vítreos con propiedades bactericidas y fungicidas. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio. 2012. 51: 17-33.
18. CRIADO, E., et. Al., La industria cerámica en España (1999-2000). Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2001. 40: 413-428.
19. CUELLAR, A., et. Al., Arcillas modificadas caracterizadas por micro-Raman y difracción de rayos X. Dyna. 2010. 164: 39-44.
20. DRAG, E., et. Al., Synthesis of A, X and Y zeolites from clay mineral. Studies in surface science and catalysis. 1985. 24: 147-154.
21. DUAN, A., et. Al., Optimal synthesis of micro/mesoporous beta zeolite from kaolin clay and catalytic performace for hydrodesulfuration of diesel. Catalysis Today. 2011. 175: 485-493.
22. DURAN, N., et. Al., Silver nanoplarticles: a new vie won mechanistic aspects on antimicrobial activity. Nanomedicine: nanotechnology, biology and medicine. 2015. 1: 1-36.

23. ESPINOSA, J., et. Al., Arcilllas sericiticas nuevas materias primas cerámicas. Boletín de la sociedad española de cerámica.1979. 71: 73-78.
24. FAO, División de producción y sanidad animal. Escherichia coli. Empres Boletín de enfermedades transfronterizas de los animales. 2011. 39: 20-27.
25. FERREIRA, L., et. Al. Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver. Microporous and Mesoporous Materials. 2012. 160: 126-232.
26. GARCIA, A., Origen y composición de las arcillas cerámicas. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2014. 24: 395-404.
27. GARCÍA, A., et. Al., Uso de arcilla bentonítica tratada térmicamente para formulación de recubrimientos cerámicos Qualicer. 2008. 1:51-60.
28. GARCÍA, G., et. Al., Preparation of zeolite A with excellent optical properties from clay. Journal of Alloys and Compounds. 2015. 619: 771-777.
29. GARCIA, M., et. Al. Evolución de los procesos de fabricación de la arcilla cocida estructural en la industria ladrillera desde 1940 hasta la actualidad: caso de la comarca de Sagra. Universidad Nacional de Educación a Distancia. 2010. Madrid, España.
30. GATANI, M,. Ladrillos de suelo-cemento: Mampuesto tradicional en base a un material sostenible. Informes de la construcción. 2000. 52: 35-47.
31. GHOST, B., et. Al., Synthesis of zeolite A from calcined diatomaseous clay: optimization studies. Ind Eng Chem Rev. 1994. 33: 2107-2110.
32. GUTIÉRREZ, L., El concreto y otros materiales para la construcción. Universidad Nacional de Colombia. 2003. 4: 130-140.
33. GUTIÉRREZ, L., El concreto y otros materiales para la construcción. Universidad Nacional de Colombia. 2003. 4: 130-140.
34. HERNÁNDEZ, M., et. Al., Comparación de la capacidad de absorción de CO2 en clinoptilolitas naturales y tratadas químicamente. Superficies y Vacío. 2010. 23: 67-72.
35. KLOSTER, N., et. Al., Aplicación de técnicas de caracterización sobre la fracción arcilla y el ácido húmico de un suelo de la región semiárida pampeana. Asociación argentina ciencias del suelo.2015. 1: 1-7.

36. LEYVA, R., et. Al., Intercambio iónico de plata (I) en solución acuosa sobre Clinoptilolita. Rev Int Contam Ambient. 2005. 21 (4): 193-200.
37. LINARES, J., et. Al., La arcilla como material cerámico características y comportamiento. Cuaderno de prehistoria y arqueología de la Universidad de Granada, 1983. 8: 479-490.
38. LOH, X., Lastest advances in antibacterial materials. Journal of molecular and engineer materials. 2017. 5: 1-10.
39. LÓPEZ, J., et. AL., Estudio de la resistencia mecánica a la compresión de ladrillos elaborados a parir de mezclas arcilla roja-cemento Portland. NEXO. 2014. 27 (2)., 90-98.
40. MARTÍNEZ, F., et. Al., Synthesis, characterization, and evaluation of antimicrobial and cytotoxic effect of silver and titanium nanoparticles. Nanomedicine; Nanotechnology, Biology and Medicine. 2010. 6: 681- 688.
41. MARTÍNEZ, N., et. Al., Síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos por catálisis heterogénea con zeolita natural modificada químicamente. Revista CENIC ciencias químicas. 2007. 38: 405-409.
42. MEJÍA, J., et. Al., Uso de la espectroscopia IR para estudiar la transformación térmica que experimenta una arcilla caolinìtica. Revista EIA. 2012. 14: 91-103.
43. MELÉNDEZ, C., et. Al., Espectrometría de fluorescencia de rayos X. Aventuras del pensamiento. 2009. 1: 1-4.
44. MOLINA, L., et. Al., De la mampostería colonial al ladrillo a la vista. Revista Nodo. 2011. 10: 91-112.
45. MORANTE, F., Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): geología, caracterización y aplicaciones. Universidad politécnica de Madrid. 2004. Madrid, España.
46. MUSYOKA, N., et. Al., Conversion of south African clays into high quality zeolites. Applied Clay Science. 2014. 97-98: 182-186.
47. NOGUERA, J., et. Al., Desenvolvimento de Vidrados Cerâmicos com Propriedades Bactericidas e Fungicidas. Cerâmica Industrial. 2011. 16: 7-10.

48. OULED, O., et. Al., Synthesis of faujasite type zeolite from low grade Tunisian clay for the removal of heavy metal from aquous waste by batch process. Comptes Rendus Chimie. 2015. 18:1123-1133.
49. PAREDES, D., Estudio del efecto antibacteriano de nanoparticulas de plata sobre Escherichia coli y Staphylicoccus aureus. Universidad Industrial de Santader. 2011. Bucaramanga, Colombia.
50. PALACIOS, P., et. Al., Estudio de la deshidrozilación en el óxido férrico hidratado denominado limoita. Rev Soc Quim Perú. 2012. 3: 198-208.
51. PAYRA, P., et. Al., Handbook of zeolite science and technology. Cap 1. Zeolites: A primer. Marcel Dekker. 2003.
52. QUINTANA, J., et. Al., Estudio de los 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. Rev Acad Colomb. Cienc. 2014. 38: 167-180.
53. RAMIREZ, G., Contribución a la caracterización de catalizadores másicos del tipo VMgO y VZrO mediante espectroscopia infrarrija con transformada de Fourier (FTIR) para deshidrogenición oxidativa de propano. Instituto Politécnico Nacional de México. 2015. México D.F., México.
54. RÍOS, T., et. Al., Patógenos e indicadores microbiológicos de calidad de agua para consumo humano. Rev. Fac. Nac. Salud Pública. 2017. 35 (2): 236-245
55. RODRIGUEZ, G., Principales características y diagnóstico de los grupos patógenos de Escherichia coli. Salud pública de México. 2012. 44: 464 – 475.
56. RODRÍGUEZ, M., et. Al., Evaluación de tamices moleculares con micro y mesoporosidad en reacciones de catálisis ácida. Catalisis. 2012. 1: 1-10.
57. SANMARTIN, F., et. Al., Análisis y determinación de los costos de la explotación, procesamiento, acabado y comercialización de ladrillo y teja de los diferentes talleres de la parroquia rural de Sinicay, Cantón Cuenca año 2014. Universidad de Cuenca. 2015. Cuenca. Cuenca, Ecuador.

58. SANTANA, M., Optimización en el proceso de sinterizado de compósitos de matriz arcillosa con escoria de metalúrgica. Universidad Autónoma de Nuevo León. 2011. Nuevo León, México.
59. SANTOS, J., et. Al., Caracterización de arcillas y preparación de pastas cerámicas para la fabricación de tejas y ladrillos en la región de Barichara, Santander. DYNA. 2011. 167: 50-58.
60. SKOOG, D.,et. Al., Principios de análisis instrumental. Madrid: Mc Graw Hill. 2001. 5: 291-321.
61. SUNG-REOL, L., et. Al., Nanocrystalline sodalite from Al_2O_3 pillared clay by solid-solid transformation. Chem Mater. 2003. 15: 4841-4845.
62. TCHEICHVILI, L., Que le debe la humanidad a la arcilla. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 1982. 21: 255-266.
63. TEIXEIRA, S., et. Al., Recuperação de sílica-gel utilizando processos oxidativos avançados: uma alternativa simples e de baixo custo. Química Nova. 2003. 26: 931-933.
64. TOMACHUK, C., et. Al., Métodos no desctructivos utilizados para medir el espesor de capaz de revestimientos. Boletín acabados superficiales. Edición electrónica:http://www.abts.org.br/boletim/newsletter/2012/espanol/mar/boletin_as_6_mat1.html). 2012.
65. TRIVIÑO, F., Difracccion de rayos X, aplicaciones a la calidad en construcción. Materiales de construcción. 1974. 24: 64-84.
66. UHLIG, S., et. Al., Aplicaciones modernas del análisis de rayos X en la industria cerámica y del vidrio. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio. 1995. 34: 29-30.
67. VALDIVIESO, I., Síntesis de zeolita LTA-Ag a partir de vidrio y aluminio post-consumo. ensayos preliminares de su uso como bactericida. Universidad Industrial de Santander. 2014. Bucaramanga, Santander.
68. WOOD, G., et. Al., M24-A2 Succeptibility testing of mycobacteria, Nanocardie, and other aerobic antimycetes; approved standard second edition. Clinical and Laboratory Standards Institute. 2011.

BIBLIOGRAFIA

AFANADOR, N., et. Al., Propiedades físicas y mecánicas de ladrillos macizos cerámicos para mampostería. Ciencia e ingeniería neogranadina. 2012. 22: 43-58.

ALONSO ,D., Síntesis de zeolita LTA-Ag a partir de vidrio y aluminio post-consumo. Ensayos preliminares de su uso como bactericida. Universidad Santo Tomas Bucaramanga. 2014. Bucaramanga, Colombia.

ALVAREZ, S., Optimización del proceso de mezcla de arcilla para la producción de ladrillos, en el sector artesanal. Universidad de Cuenca. 2014. Cuenca, Ecuador.

AMAYA, A., Síntesis de zeolitas tipo Na-P a partir de sílice gel post consumo y aluminio de desecho comercial. Estudio de su actividad como intercambiador iónico y fijador de amonio. Universidad Industrial de Santander. 2014. Bucaramanga, Colombia.

AMIN, R., et. Al., Rapid and sensitive microplate assay for screening the effect of silver and gold nanopartivles on bacteria. Nanomedicine. 2009. 46: 637-643.

APARICIO, A., 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 silicatos derivado de tamo de arroz y diatomita. Universidad Industrial de Santander. 2014. Bucaramanga, Colombia.

APARICIO, M., et. Al., Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. Mundo Nano. 2010. 32: 62-71.

ARCOS, M., et. Al., Indicadores microbiológicos de contaminación de las fuentes de agua. NOVA. 2005. 3: 69-79.

BARRAZUELA, J., Proceso productivo de los ladrillos de arcilla producidos en la región de Piura. Universidad de Piura. 2014. Piura, Venezuela.

BECKHOFF, B., et. Al., Handbook of practical X-ray fluorescence analysis. Springer. 2006. 5: 309-317.

BELVER, C., et. Al., Easy synthesis of K-F zeolites from kaolin, and characterization of this zeolite. Journal of Chemical Education. 2006. 83: 1541-1542.

BERGAYA, F., et. Al., General introduction: clays, clay minerals, and clay science. Handbook of clay science. 2006. 1: 1-18.

BESOAIN, E., Mineralogía de arcillas de suelos. Instituto Interamericano de cooperación para la agricultura. 1985. 1. 200-215.

BOIX, N., et. Al., Perfiles antibacterianos Novoescoscia XS. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio. 2010. 48: 17-33.

CANILLADA, A., Cerámicas: origen, evolución y técnica. Universitat per a Majors. 2007. Castellon, España.

CARRIAZO, J., et. Al., Caracterización térmica y espectroscópica de arcillas pilarizadas con soluciones polihidroxocationocas de Al, Ce, Fe. Revista Colombiana de Química. 2008. 37: 189-202.

COGHI, L., et. Al., M.A.B. Revestimientos vítreos con propiedades bactericidas y fungicidas. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio. 2012. 51: 17-33.

CRIADO, E., et. Al., La industria cerámica en España (1999-2000). Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2001. 40: 413-428.

CUELLAR, A., et. Al., Arcillas modificadas caracterizadas por micro-Raman y difracción de rayos X. Dyna. 2010. 164: 39-44.

DRAG, E., et. Al., Synthesis of A, X and Y zeolites from clay mineral. Studies in surface science and catalysis. 1985. 24: 147-154.

DUAN, A., et. Al., Optimal synthesis of micro/mesoporous beta zeolite from kaolin clay and catalytic performace for hydrodesulfuration of diesel. Catalysis Today. 2011. 175: 485-493.

DURAN, N., et. Al., Silver nanoplarticles: a new vie won mechanistic aspects on antimicrobial activity. Nanomedicine: nanotechnology, biology and medicine. 2015. 1: 1-36.

ESPINOSA, J., et. Al., Arcilllas sericiticas nuevas materias primas cerámicas. Boletín de la sociedad española de cerámica.1979. 71: 73-78.

FAO, División de producción y sanidad animal. Escherichia coli. Empres Boletín de enfermedades transfronterizas de los animales. 2011. 39: 20-27.

FERREIRA, L., et. Al. Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver. Microporous and Mesoporous Materials. 2012. 160: 126-232.

GARCÍA, A., et. Al., Uso de arcilla bentonítica tratada térmicamente para formulación de recubrimientos cerámicos Qualicer. 2008. 1:51-60.

GARCIA, A., Origen y composición de las arcillas cerámicas. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2014. 24: 395-404.

GARCÍA, G., et. Al., Preparation of zeolite A with excellent optical properties from clay. Journal of Alloys and Compounds. 2015. 619: 771-777.

GARCIA, M., et. Al. Evolución de los procesos de fabricación de la arcilla cocida estructural en la industria ladrillera desde 1940 hasta la actualidad: caso de la comarca de Sagra. Universidad Nacional de Educación a Distancia. 2010. Madrid, España.

GATANI, M,. Ladrillos de suelo-cemento: Mampuesto tradicional en base a un material sostenible. Informes de la construcción. 2000. 52: 35-47.

GHOST, B., et. Al., Synthesis of zeolite A from calcined diatomaseous clay: optimization studies. Ind Eng Chem Rev. 1994. 33: 2107-2110.

GUTIÉRREZ, L., El concreto y otros materiales para la construcción. Universidad Nacional de Colombia. 2003. 4: 130-140.

GUTIÉRREZ, L., El concreto y otros materiales para la construcción. Universidad Nacional de Colombia. 2003. 4: 130-140.

HERNÁNDEZ, M., et. Al., Comparación de la capacidad de absorción de CO2 en clinoptilolitas naturales y tratadas químicamente. Superficies y Vacío. 2010. 23: 67-72.

KLOSTER, N., et. Al., Aplicación de técnicas de caracterización sobre la fracción arcilla y el ácido húmico de un suelo de la región semiárida pampeana. Asociación argentina ciencias del suelo.2015. 1: 1-7.

LEYVA, R., et. Al., Intercambio iónico de plata (I) en solución acuosa sobre Clinoptilolita. Rev Int Contam Ambient. 2005. 21 (4): 193-200.

LINARES, J., et. Al., La arcilla como material cerámico características y comportamiento. Cuaderno de prehistoria y arqueología de la Universidad de Granada, 1983. 8: 479-490.

LOH, X., Lastest advances in antibacterial materials. Journal of molecular and engineer materials. 2017. 5: 1-10.

LÓPEZ, J., et. AL., Estudio de la resistencia mecánica a la compresión de ladrillos elaborados a parir de mezclas arcilla roja-cemento Portland. NEXO. 2014. 27 (2)., 90-98.

MARTÍNEZ, F., et. Al., Synthesis, characterization, and evaluation of antimicrobial and cytotoxic effect of silver and titanium nanoparticles. Nanomedicine; Nanotechnology, Biology and Medicine. 2010. 6: 681- 688.

MARTÍNEZ, N., et. Al., Síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos por catálisis heterogénea con zeolita natural modificada químicamente. Revista CENIC ciencias químicas. 2007. 38: 405-409.

MEJÍA, J., et. Al., Uso de la espectroscopia IR para estudiar la transformación térmica que experimenta una arcilla caolinìtica. Revista EIA. 2012. 14: 91-103.
MELÉNDEZ, C., et. Al., Espectrometría de fluorescencia de rayos X. Aventuras del pensamiento. 2009. 1: 1-4.

MOLINA, L., et. Al., De la mampostería colonial al ladrillo a la vista. Revista Nodo. 2011. 10: 91-112.

MORANTE, F., Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): geología, caracterización y aplicaciones. Universidad politécnica de Madrid. 2004. Madrid, España.

MUSYOKA, N., et. Al., Conversion of south African clays into high quality zeolites. Applied Clay Science. 2014. 97-98: 182-186.

NOGUERA, J., et. Al., Desenvolvimento de Vidrados Cerâmicos com Propriedades Bactericidas e Fungicidas. Cerâmica Industrial. 2011. 16: 7-10.

OULED, O., et. Al., Synthesis of faujasite type zeolite from low grade Tunisian clay for the removal of heavy metal from aquous waste by batch process. Comptes Rendus Chimie. 2015. 18:1123-1133.

PALACIOS, P., et. Al., Estudio de la deshidrozilación en el óxido férrico hidratado denominado limoita. Rev Soc Quim Perú. 2012. 3: 198-208.

PAREDES, D., Estudio del efecto antibacteriano de nanoparticulas de plata sobre Escherichia coli y Staphylicoccus aureus. Universidad Industrial de Santader. 2011. Bucaramanga, Colombia.

PAYRA, P., et. Al., Handbook of zeolite science and technology. Cap 1. Zeolites: A primer. Marcel Dekker. 2003.

QUINTANA, J., et. Al., Estudio de los 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. Rev Acad Colomb. Cienc. 2014. 38: 167-180.

RAMIREZ, G., Contribución a la caracterización de catalizadores másicos del tipo VMgO y VZrO mediante espectroscopia infrarrija con transformada de Fourier (FTIR) para deshidrogenición oxidativa de propano. Instituto Politécnico Nacional de México. 2015. México D.F., México.

RÍOS, T., et. Al., Patógenos e indicadores microbiológicos de calidad de agua para consumo humano. Rev. Fac. Nac. Salud Pública. 2017. 35 (2): 236-245

RODRIGUEZ, G., Principales características y diagnóstico de los grupos patógenos de Escherichia coli. Salud pública de México. 2012. 44: 464 – 475.

RODRÍGUEZ, M., et. Al., Evaluación de tamices moleculares con micro y mesoporosidad en reacciones de catálisis ácida. Catalisis. 2012. 1: 1-10.

SANMARTIN, F., et. Al., Análisis y determinación de los costos de la explotación, procesamiento, acabado y comercialización de ladrillo y teja de los diferentes talleres de la parroquia rural de Sinicay, Cantón Cuenca año 2014. Universidad de Cuenca. 2015. Cuenca. Cuenca, Ecuador.

SANTANA, M., Optimización en el proceso de sinterizado de compósitos de matriz arcillosa con escoria de metalúrgica. Universidad Autónoma de Nuevo León. 2011. Nuevo León, México.

SANTOS, J., et. Al., Caracterización de arcillas y preparación de pastas cerámicas para la fabricación de tejas y ladrillos en la región de Barichara, Santander. DYNA. 2011. 167: 50-58.

SKOOG, D.,et. Al., Principios de análisis instrumental. Madrid: Mc Graw Hill. 2001. 5: 291-321.

SUNG-REOL, L., et. Al., Nanocrystalline sodalite from Al_2O_3 pillared clay by solid-solid transformation. Chem Mater. 2003. 15: 4841-4845.

TCHEICHVILI, L., Que le debe la humanidad a la arcilla. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 1982. 21: 255-266.

TEIXEIRA, S., et. Al., Recuperação de sílica-gel utilizando processos oxidativos avançados: uma alternativa simples e de baixo custo. Química Nova. 2003. 26: 931-933.

TOMACHUK, C., et. Al., Métodos no desctructivos utilizados para medir el espesor de capaz de revestimientos. Boletín acabados superficiales. Edición electrónica:http://www.abts.org.br/boletim/newsletter/2012/espanol/mar/boletin_as_6_mat1.html). 2012.

TRIVIÑO, F., Difracccion de rayos X, aplicaciones a la calidad en construcción. Materiales de construcción. 1974. 24: 64-84.

UHLIG, S., et. Al., Aplicaciones modernas del análisis de rayos X en la industria cerámica y del vidrio. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio. 1995. 34: 29-30.

VALDIVIESO, I., Síntesis de zeolita LTA-Ag a partir de vidrio y aluminio post-consumo. ensayos preliminares de su uso como bactericida. Universidad Industrial de Santander. 2014. Bucaramanga, Santander.

WOOD, G., et. Al., M24-A2 Succeptibility testing of mycobacteria, Nanocardie, and other aerobic antimycetes; approved standard second edition. Clinical and Laboratory Standards Institute. 2011.