

**SÍNTESIS DE ZEOLITA LTA A PARTIR DE CLINKER NATURAL DE
“EL CERREJÓN” (LA GUAJIRA – COLOMBIA) Y ALUMINIO POST CONSUMO.**

IVAN FELIPE VALDVIESO NIÑO

Trabajo de grado para optar al título de
Químico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ESTRUCTURAL (GIQUE)
BUCARAMANGA
2013**

**SÍNTESIS DE ZEOLITA LTA A PARTIR DE CLINKER NATURAL DE
“EL CERREJÓN” (LA GUAJIRA – COLOMBIA) Y ALUMINIO POST CONSUMO.**

IVAN FELIPE VALDIVIESO NIÑO

Trabajo de grado para optar el título de
Químico

Director:

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

Codirector:

Profesor JOSE HERNANDO QUINTANA MENDOZA, Qco,

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ESTRUCTURAL (GIQUE)
BUCARAMANGA
2013

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Henao, a Jose Quintana y a mis papás.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	15
OBJETIVOS	16
1. MARCO TEÓRICO	16
1.1. Aluminosilicatos	16
1.2. Zeolitas	17
1.3. Propiedades de las zeolitas	20
1.4. Zeolita LTA	21
1.4.1. Intercambio iónico en zeolita LTA	22
1.5. Métodos de síntesis de zeolitas	23
1.5.1. Síntesis alcalina hidrotérmica	24
1.6. Clinker	24
1.7. Lixiviación ácida	25
1.8. Ácidos y bases blandos y duros	25
1.9. Difracción de rayos X de muestras policristalinas	26
1.10. Fluorescencia de rayos X	27
1.11. Espectrometría de absorción atómica	27
2. MARCO DE ATECEDENTES	27
3. METODOLOGÍA	29
3.1. Preparación de la muestra: Clinker	30
3.2. Caracterización de sólidos	30
3.3. Digestión ácida	30
3.4. Solubilización de silicio	32
3.5. Evaluación del silicato de sodio	32
3.6. Cuantificación de silicio	32
3.7. Preparación de la muestra: Aluminio	33
3.8. Solubilización de aluminio	33
3.9. Cuantificación de aluminio	33
3.10. Síntesis alcalina hidrotérmica	34
3.11. Caracterización de zeolitas	34

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
4.1. Caracterización del clinker	34
4.2. Digestiones ácidas	37
4.2.1. Medición del rendimiento de las digestiones mediante espectroscopia de absorción atómica	37
4.2.2. Medición del rendimiento de la digestión 12 mediante análisis por fluorescencia de rayos X	48
4.2.3. Análisis del clinker tratado con secuencia de digestiones 12 mediante difracción de rayos X de muestras policristalinas	50
4.3. Solubilización de silicio	53
4.4. Cuantificación de silicio	55
4.5. Solubilización de aluminio	56
4.6. Cuantificación de aluminio	57
4.7. Síntesis alcalina hidrotérmica	58
5. CONCLUSIONES	64
6. PUBLICACIONES	64
7. RECOMENDACIONES	65
8. BIBLIOGRAFÍA	65
9. ANEXOS	68

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Construcción de diferentes zeolitas a partir de unidades más sencillas.	18
Figura 2. Clasificación de las zeolitas según la relación Si/Al y su nomenclatura.	19
Figura 3. Unidades básicas de composición de la zeolita LTA.	22
Figura 4. Isotherma de Langmuir para la adsorción de Ca^{2+} por parte de la zeolita LTA.	23
Figura 5. Segmento de roca natural de El Cerrejón (La Guajira).	25
Figura 6. Esquematización de cationes blandos y duros.	26
Figura 7. Diagrama con el diseño experimental metodológico.	29
Figura 8. Montaje utilizado para la solubilización del aluminio post consumo.	33
Figura 9. Espectro obtenido por espectroscopia de infrarrojo con acople de ATR del clinker calcinado.	36
Figura 10. Análisis cualitativo del clinker calcinado por difracción de rayos X de muestras policristalinas.	37
Figura 11. Línea de tendencia de la curva de calibración Curva 1-Fe.	39
Figura 12. Línea de tendencia de la curva de calibración Curva Aluminio.	43
Figura 13. Efecto del H_2O_2 en la digestión ácida con HCl.	47
Figura 14. Estructura del anión nitrato con la especificación de la deslocalización de su carga neta.	48
Figura 15. Esquema de la deslocalización de las 2 cargas negativas del ión sulfuro entre los enlaces S-O del sistema.	48
Figura 16. Análisis cualitativo del clinker calcinado tras tratamiento con HCl 4% + H_2O_2 2% por difracción de rayos X de muestras policristalinas.	51
Figura 17. Análisis cualitativo del clinker calcinado tras tratamiento con HCl 4% + H_2O_2 2% y HNO_3 2% por difracción de rayos X de muestras policristalinas.	51

Figura 18. Análisis cualitativo por difracción de rayos X de muestras policristalinas del clinker calcinado después del tratamiento ácido <u>digestión 12</u> .	52
Figura 19. Diferentes soluciones de silicato de sodio obtenidas a partir de clinker natural tratado.	53
Figura 20. Perfil DRX cualitativo de la elpasolita sintetizada para cuantificación de Al.	57
Figura 21. Zeolita IFZ1	58
Figura 22. Perfil comparativo de las fases encontradas en IFZ2	59
Figura 23. Perfiles de DRX para los 4 materiales zeolíticos sintetizados	60
Figura 24. Perfil cualitativo por DRX del material zeolítico sintetizado a partir de clinker sin tratamiento.	62

LISTA DE TABLAS

	PÁG.
Tabla 1. Listado de digestiones ácidas simples y consecutivas realizadas.	31
Tabla 2. Composición elemental del clinker natural.	35
Tabla 3. Primera curva de patrones para medición de hierro por absorción atómica.	37
Tabla 4. Valores de absorbancia registrados por absorción atómica de hierro de las 15 soluciones de lavado producto de las digestiones.	39
Tabla 5. Masa de clinker tratado para cada digestión.	39
Tabla 6. Porcentajes de extracción de hierro para cada una de las digestiones ácidas realizadas.	41
Tabla 7. Medida de absorbancia registrada de las soluciones patrón de Al para medición por absorción atómica.	43
Tabla 8. Valores de absorbancia registrados por absorción atómica de Al de las 15 soluciones de lavado producto de las digestiones.	43
Tabla 9. Porcentajes de extracción de aluminio para cada una de las digestiones ácidas realizadas.	44
Tabla 10. Composición elemental del clinker tratado con secuencia de digestiones 12	49
Tabla 11. Porcentajes de extracción de Fe y Al medidos por absorción atómica y fluorescencia de rayos X	50
Tabla 12. Valores de densidad específica para las 15 diferentes muestras de silicato de sodio y los respectivos datos recopilados para su cálculo.	55
Tabla 13. Información de las fases cristalinas encontradas en los 4 materiales zeolíticos obtenidos.	61

Tabla 14. Índice FWHM promedio para las zeolitas obtenidas. 61

Tabla 15. Tamaño del cristalito de las zeolitas obtenidas calculado mediante *software* Topas. 62

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A: Ficha de seguridad de silicato de sodio comercial.	68
ANEXO B: Cartas cristalográficas de las fases encontradas en las zeolitas sintetizadas.	72
ANEXO C: Información provista por el software SearchMatch de las fases obtenidas y lista comparativa de los picos registrados por las 4 zeolitas.	79
ANEXO D: Resultados del tratamiento de los datos realizado con <i>PowderX</i> .	95
ANEXO E: Certificado de participación en el congreso CHEMISTRYCUBA 2012.	100

Título: SÍNTESIS DE ZEOLITA LTA A PARTIR DE CLINKER NATURAL DE EL CERREJÓN (LA GUAJIRA – COLOMBIA) Y ALUMINIO POST CONSUMO*.

Autor: VALDIVIESO NIÑO, Ivan Felipe**.

Palabras clave: Clinker, aluminio post consumo, zeolita LTA, lixiviación ácida.

Resumen: En este estudio se hizo uso de materiales de desecho como el clinker natural y el aluminio post consumo como precursores en síntesis alcalina hidrotérmica para obtener zeolitas. En primer lugar se caracterizó el clinker mediante difracción de Rayos X de muestras policristalinas y fluorescencia de Rayos X para determinar la presencia de componentes diferentes al SiO_2 que no aporten al material como fuente de silicio. Una vez caracterizado el material se procedió a su purificación por lixiviación ácida utilizando 3 sustancias: HCl 4% + H_2O_2 2%; H_2SO_4 2% y HNO_3 2%, todos los porcentajes peso/volumen. Se diseñó un esquema experimental en el cual se probaron las 15 secuencias de reacciones posibles con estos 3 agentes lixiviantes y su rendimiento se midió por espectrometría de absorción atómica para determinar porcentajes de extracción de Fe y Al; el análisis demostró que el tratamiento con HCl y H_2O_2 , seguido de HNO_3 y finalmente H_2SO_4 da lugar a clinker con un aumento del 13,62% en la concentración de SiO_2 . El Clinker purificado y las anillas de aluminio post consumo fueron tratados con NaOH para obtener el Si y Al en sus formas solubles y así proceder a la síntesis alcalina hidrotérmica con diferentes tiempos de envejecimiento. Se obtuvo la zeolita LTA con trazas de zeolita ZK-14. Los productos mostraron tamaños de cristalito similares a diferentes tiempos de envejecimiento.

*: Proyecto de grado.

** : Facultad de ciencias. Escuela de química. Director: Jose Antonio Henao Martinez.
Codirector: Jose Hernando Quintana Mendoza.

Title: Synthesis of LTA type zeolite from Natural raw clinker from El Cerrejón (La Guajira – Colombia) and post consume aluminum*.

Author: VALDIVIESO NIÑO, Ivan Felipe**.

Keywords: Clinker, post-consume aluminum, LTA zeolite, acid leaching.

Abstract: In this study we made use of waste materials as natural raw clinker and recycled aluminum cans as precursors for alkaline hydrothermal synthesis to obtain zeolites. Firstly clinker was characterized by powder X-ray diffraction and X-ray fluorescence to determine the presence of components that don't contribute as silicon. Once the material characterization was complete its purification process gets started by acid leaching using 3 different solutions: H₂O₂ 2% + HCl 4%, H₂SO₄ 2% and HNO₃ 2%, all percentages weight/volume. We designed an experimental scheme in which the 15 different sequences of digestion with these 3 leaching agents were tested and their performance was measured by atomic absorption spectrometry to determine extraction rates for Fe and Al; analysis showed that treatment with HCl and H₂O₂, followed by HNO₃ and finally H₂SO₄ leads to a 13,62% increase in the concentrations of SiO₂ on clinker. Purified clinker and recycled aluminum cans were treated with NaOH to obtain Si and Al in their soluble forms, so proceed to alkaline hydrothermal synthesis with different aging times. LTA zeolite is obtained containing traces amounts of zeolite ZK-14. Products exhibited similar crystallite sizes at different aging times.

*: Graduation project.

** : Faculty of Science. School of Chemistry. Director: Jose Antonio Henao Martinez.
Codirector: Jose Hernando Quintana Mendoza.

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos. Sus propiedades de adsorción, porosidad e intercambio iónico las hacen versátiles herramientas en procesos industriales y aplicaciones catalíticas. Desde principios del siglo pasado se han desarrollado diferentes métodos para la obtención de estos materiales, con tanto éxito que se han logrado sintetizar más de 100 diferentes clases de zeolitas. La síntesis zeolítica requiere sustratos que sean fuente de silicio y aluminio, los cuales tienen un elevado valor comercial (p. ej., Aluminato de sodio: \$163,5 US /5L por SIGMA-ALDRICH). Sin embargo, el alto desarrollo industrial ha generado desechos industriales de diferente índole, ya sean en el proceso de manufactura de materias primas y/o post-consumo. Uno de los residuos generados por la industria alimentaria, de construcción y refrigeración es el aluminio post-consumo, material con una alta concentración de aluminio, a partir del cual se puede sintetizar precursores que permitan obtener aluminosilicatos. Por otro lado la explotación del carbón a cielo abierto genera como desecho manufacturado el clinker natural, mineral que contiene alta concentración de SiO_2 , del cual se puede sintetizar silicatos que faciliten obtener zeolitas.

En este trabajo se sintetizó zeolita LTA a partir de clinker natural y anillas de aluminio post consumo de latas de bebidas. El Clinker natural es un material de desecho resultante de la combustión espontánea de los mantos de carbón del subsuelo obtenido del complejo minero El Cerrejón en La Guajira – Colombia. El material es usado para la síntesis de zeolitas por su alto contenido de óxido de silicio (61.77 %). Sin embargo, como también tiene otros componentes que en este caso son considerados impurezas se purificó el material mediante lixiviación ácida.

Para tal fin se probaron 3 agentes lixiviantes para la purificación del clinker: **a)** HCl 4% + H_2O_2 2%, **b)** H_2SO_4 2% y **c)** HNO_3 2%. Los cuales se utilizaron en digestión ácida con condiciones constantes de temperatura, velocidad de agitación y tiempo de digestión. Se aplicaron tratamientos al material con diversas secuencias de los ácidos con el fin de encontrar la combinación que mejor purificara el clinker. Para determinar cuál secuencia de las 3 soluciones ácidas era la más efectiva para purificar el material se realizó un estudio por espectrometría de absorción atómica al residuo líquido de las digestiones, con el fin de medir la cantidad eliminada de los cationes hierro y aluminio.

El clinker tratado y el aluminio post consumo se hicieron reaccionar con NaOH para obtener Si y Al en forma soluble y realizar síntesis alcalina hidrotérmica con diferentes tiempos de envejecimiento. Se obtuvo zeolita LTA y se comprobó que para este caso en particular el aumento en el tiempo de envejecimiento no tiene influencia significativa en el tamaño promedio de los cristalitos obtenidos.

OBJETIVOS

Objetivo general: Sintetizar y caracterizar la zeolita LTA a partir de clinker natural y aluminio post consumo.

Objetivos específicos:

- Purificar los óxidos de silicio contenidos en clinker natural y solubilizarlos como silicato de sodio.
- Solubilizar el aluminio post consumo.
- Sintetizar y caracterizar la zeolita LTA.

1. MARCO TEORICO.

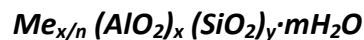
1.1. Aluminosilicatos.

Son estructuras que conforman los minerales arcillosos. A pesar de que el término es genérico da correctamente la información de que los elementos comunes en los cristales son aluminio, silicio y oxígeno. Este último es el elemento estructural dominante, el ión O^{2-} es relativamente grande (0,14 nm de radio) por lo que los óxidos sólidos son organizaciones de iones de oxígeno, empaquetados más o menos estrechamente, con cationes mucho más pequeños que llenan el espacio entre las esferas de O^{2-} . El ión Si^{4+} es muy pequeño (0,041 nm de radio) debido a su alta carga positiva, y puede ocupar el espacio entre 4 oxígenos dispuestos como un tetraedro. Esto le proporciona la extremadamente estable unidad estructural SiO_4 que es dominante en los silicatos que forman rocas (Wild, 1992).

En muchos silicatos minerales se pueden reemplazar algunos de los átomos de silicio de los tetraedros SiO_4 por átomos de aluminio. Se forman así los **aluminosilicatos**. Sin embargo, al reemplazar isomórficamente aluminio con valencia 3+ por silicio 4+, en la estructura se genera una carga residual negativa, debido a que cada uno de átomos de oxígeno dona $\frac{1}{2}$ de su carga (es decir entre los cuatro átomos O^{2-} aportan una carga de -4). Además se produce una deformación de la red, debido a que el Al enlazado con oxígenos forma generalmente estructuras octaédricas y en este caso la influencia del SiO_4 es tan fuerte que obliga al aluminio a formar estructuras tetraédricas. La carga negativa normalmente se estabiliza con cationes metálicos como el Na^+ , K^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , entre otros (Gillespie & Humphreys, 1990). Algunos ejemplos comunes de aluminosilicatos son los feldespatos, las cloritas, los minerales arcillosos y las zeolitas, que son el objeto de estudio de este trabajo.

1.2. Zeolitas.

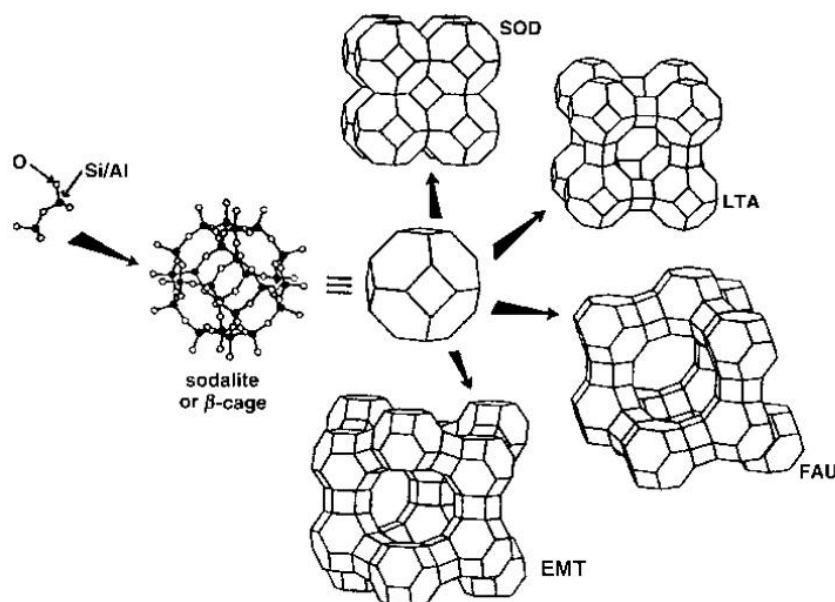
Las zeolitas son los soportes catalíticos (heterogéneos) más empleados en la actualidad. Gracias a su estructura porosa presentan buenas propiedades para ser empleadas en intercambio iónico, catálisis y adsorción. Son aluminosilicatos cristalinos microporosos, poseen grandes cavidades donde pueden albergar iones metálicos o moléculas de agua con determinada libertad de movimiento. La fórmula general de las zeolitas es:



Donde x , m y n son números enteros correspondientes a la celda unidad y Me es un catión metálico de valencia n (Payra, 2003).

Su estructura está conformada por una red tridimensional de tetraedros de la forma $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ con los átomos de silicio y aluminio en el centro y los aniones de O^{2-} en los vértices del tetraedro. Estos tetraedros, que son la unidad fundamental constructora de zeolitas, se unen por los átomos de oxígeno dando lugar a estructuras secundarias más complejas que a su vez se unen y terminan formando las estructuras zeolíticas (Dyer, 1988). La **Figura 1** muestra un esquema de formación de diferentes zeolitas a partir de la unidad secundaria sodalita desde la unidad primaria de tetraedros de Si^{4+} , Al^{3+} y O^{2-} .

Figura 1. Construcción de diferentes zeolitas a partir de unidades más sencillas. SOD: sodalita. LTA: Lynde Type A. FAU: Faujasita. EMT: Faujasita hexagonal.



Tomado de: (Payra, 2003)

Los cationes que albergan las zeolitas poseen alta movilidad y dan lugar a la poderosa capacidad de intercambio iónico de las zeolitas. Esta propiedad de intercambio depende de la afinidad de la zeolita frente a iones con los que entra en contacto y se deriva de su microporosidad y relación Si/Al.

La cantidad de Al en una red zeolítica puede variar en un amplio rango. La relación Si/Al puede ir de 1 a ∞ y esta es una característica importante que puede definir la naturaleza de las zeolitas, incluso da lugar a su clasificación como se muestra en la **Figura 2**. Se considera que una relación Si/Al menor que 1 no es favorable debido a la repulsión electrostática entre los tetraedros cargados negativamente AlO_4^- . La composición elemental de la red zeolítica depende de las condiciones de síntesis. Aunque pueden realizarse modificaciones post-síntesis con tratamiento ácido a bajas temperaturas utilizando hexafluoruro de silicio, el cual permite incrementar el porcentaje de silicio en la red (Szostak, 1991); también puede desaluminizarse la estructura con tratamientos ácidos con HCl (Coutanceau, 1997).

La relación Si/Al en zeolitas influye en propiedades como el intercambio iónico, estabilidad térmica, hidrofobicidad, y concentración de los sitios ácidos de tipo Bronsted. La presencia de tetraedros de Al genera sitios cargados para interactuar con las moléculas de agua y variaciones en la afinidad por diferentes cationes metálicos intercambiables que terminan por modificar la topología de la estructura microporosa. En ciertos procesos como los que involucran intercambio iónico se prefieren zeolitas con baja relación Si/Al, como la zeolita LTA que se sintetizó en este trabajo (Si/Al=1). Esto debido a que zeolitas con mayor proporción de aluminio estructural poseen mayor actividad catalítica (Karge, 2002).

Figura 2. Clasificación de las zeolitas según la relación Si/Al y su nomenclatura.

Si/Al \leq 2 Low silica	2 < Si/Al \leq 5 Intermediate silica	5 < Si/Al High silica
ABW, Li-A(BW)	BHP, linde Q	ASV, ASU-7
AFG, afghanite ^a	BOG, boggsite ^a	BEA, zeolite β
ANA, analcime ^a	BRE, brewsterite ^a	CFI, CIT-5
BIK, bikitaite ^a	CAS, Cs-aluminosilicate	CON, CIT-1
CAN, cancrinite ^a	CHA, chabazite ^a	DDR, decadodocasil 3R
EDI, edingtonite ^a	CHI, chiavennite ^b	DOH, dodecasil 1H
FAU, NaX	DAC, dachiardite ^a	DON, UTD-1F
FRA, franzinite	EAB, EAB	ESV, ERS-7
GIS, gismondine ^a	EMT, hexagonal faujasite	EUO, EU-1
GME, gmelinite ^a	EPI, epistilbite ^a	FER, ferrierite ^a
JBW, NaJ	ERI, erionite ^a	GON, GUS-1
LAU, laumonite ^a	FAU, faujasite ^a , NaY	IFR, ITQ-4
LEV, levyne ^a	FER, ferrierite ^a	ISV, ITQ-7
LIO, liottite ^a	GOO, goosecreekite ^a	ITE, ITQ-3
LOS, losod	HEU, heulandite ^a	LEV, NU-3
LTA, linde Type A	KFI, ZK-5	MEL, ZSM-11
LTN, NaZ-21	LOV, lovdarite ^b	MEP, melanopholgit ^a
NAT, natrolite ^a	LTA, ZK-4	MFI, ZSM-5
PAR, partheite ^a	LTL, linde L	MFS, ZSM-57
PHI, phillipsite ^a	MAZ, mazzite ^a	MSO, MCM-61
ROG, roggianite ^a	MEI, ZSM-18	MTE, MCM-35
SOD, sodalite	MER, merlinoite ^a	MTN, dodecasil 3C
WEN, wenkite ^a	MON, montasommaite ^a	MTT, ZSM-23
THO, thomsonite ^a	MOR, mordenite ^a	MTW, ZSM-12
TSC, tschortnerite	OFF, offretite ^a	MWW, MCM-22
	PAU, paulingite ^a	NON, nonasil
	RHO, rho	NES, NU-87
	SOD, sodalite	RSN, RUB-17
	STI, stilbite ^a	RTE, RUB-3
	YUG, yugawaralite ^a	RTH, RUB-13
		RUT, RUB-10
		SFE, SSZ-48
		SFF, SSZ-44
		SGT, sigma-2
		SOD, sodalite
		STF, SSZ-35
		STT, SSZ-23
		TER, terranovaite
		TON, theta-1
		ZSM-48
		VET, VPI-8
		VNI, VPI-9
		VSV, VPI-7

Tomado de (Payra, 2003).

1.3. Propiedades de las zeolitas.

Las propiedades y versatilidad de las zeolitas las han convertido en uno de los materiales preferidos para catálisis heterogénea en la industria. A continuación se describirán las que se consideran de mayor importancia.

a) Adsorción: Una zeolita que ha sido deshidratada mediante calentamiento pierde las moléculas de agua que alberga en su interior sin sufrir cambios en su estructura. La zeolita deshidratada presenta una gran superficie interna en la que puede adsorber selectivamente iones o moléculas que se ajusten al tamaño y la carga que presente la cavidad (Gómez, 2001). En este aspecto las zeolitas poseen características especiales que las distinguen de los materiales adsorbentes tradicionales como el carbón activado, gel de sílice, alúmina, entre otros: La afinidad por ciertos sustratos no depende sólo del tamaño del poro sino de su configuración Si/Al, lo que le permite separar selectivamente; Al poseer distribución de poro uniforme funcionan perfectamente como tamiz molecular (Barrer, 1959); Su gran volumen interno permite mayor capacidad de adsorción.

La adsorción de gases mediante zeolitas ha sido ampliamente estudiada y se han reportado estudios cinéticos para remoción de SO₂, NO y CO₂, entre otros (Honghong, 2011).

b) Intercambio iónico: Las zeolitas tienen una alta capacidad de intercambiar los cationes que alberga, su característica más importante en este sentido es la selectividad del intercambio, lo que la hace un importante objeto de estudio como intercambiador iónico. La afinidad de las zeolitas por ciertos cationes puede ser modificada según ciertos aspectos, sin embargo se considera la relación Si/Al como la más importante, a continuación se muestra un listado de otras propiedades que influyen en la selectividad del intercambio iónico:

- Tamaño del catión y su esfera de hidratación.
- Temperatura a la cual se realiza el intercambio.
- Concentración de las especies catiónicas.
- Características estructurales de la zeolita como la relación Si/Al y la topología de la red.

c) Actividad catalítica: Las zeolitas se consideran excelentes catalizadores heterogéneos debido a su estructura microporosa, composición química muy variada, facilidad de intercambio de cationes compensadores de carga y presencia de sitios ácidos y básicos de Bronsted. Algunos procesos catalizados por zeolitas son: craqueo, alquilación, hidro deshidrogenación, oxidación de H₂S, disociación de agua, etc. (Barrer, 1959). Según la aplicación que se requiera puede seleccionarse uno de los diversos tipos de zeolitas que existen basado en las propiedades anteriormente descritas. Por ejemplo, para

aplicaciones catalíticas se utilizan zeolitas con estructuras abiertas como la faujasita o para intercambio iónico zeolitas que permitan el fácil movimiento de los iones extra red en su estructura como la zeolita LTA. La LTA es una de las zeolitas más utilizadas en el mundo, cada año se producen miles de toneladas del material (Maesen, 2001). A continuación se describen sus características.

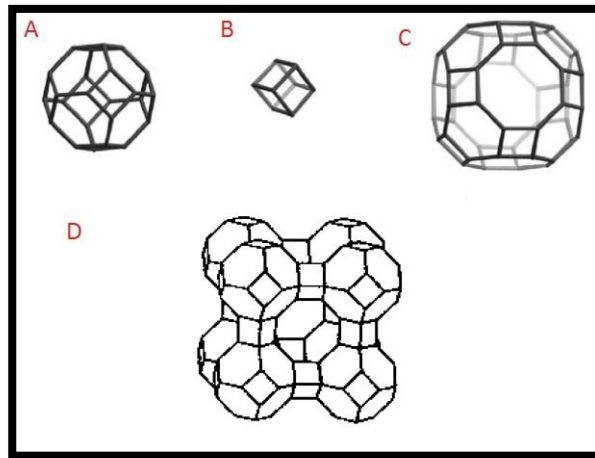
1.4. Zeolita LTA.

En primer lugar se abordará la definición de la zeolita LTA a partir de su descripción estructural:

La unidad básica de construcción de zeolitas es el tetraedro, ya sea de Si o Al. Estas unidades básicas se unen entre sí mediante enlaces de oxígenos tipo T-O-T (donde T= Si o Al) formando el ejemplo más simple de Unidades Constructoras de Compuestos: los *anillos*. Todas las estructuras zeolíticas pueden ser vistas como arreglos de anillos de diferentes tamaños, y su nomenclatura es $[n^m]$, donde **n** es el número de tetraedros que componen el anillo y **m** es el número de anillos de ese tamaño presentes en la estructura. Por ejemplo, si una estructura la componen 6 anillos de 8 tetraedros puede denominarse como $[8^6]$.

Las Unidades de construcción del compuesto de la zeolita LTA son: un doble anillo de 4 tetraedros, que unidos entre sí conforman un cubo (**Figura 3-B**). Una caja β $[4^8 6^6]$ (**figura 3-A**) que es una estructura que presenta arreglos de anillos tetraédricos de 4 y 6 lados; y una caja α $[4^{12} 6^8 8^6]$ (**Figura 3-C**) que es la unidad más compleja y presenta formaciones cíclicas de hasta 8 tetraedros. Como se puede observar en la **Figura 3-D** la unión de dichas unidades constructoras da lugar a estructuras huecas, que al unirse crean el arreglo microporoso. La zeolita LTA sódica tiene un tamaño libre de diámetro de 4 Å. La estructura cristalina corresponde a un grupo espacial Fm3c, tiene simetría cúbica, el tamaño de la arista es $a=24.5$ Å y tiene una relación Si/Al=1. Su fórmula química es la siguiente: $[Na_{96} (H_2O)_{216} | [Al_{96}Si_{96}O_{384}]]$ (Lobo, 2003).

Figura 3. Unidades básicas de composición de la zeolita LTA. **A:** caja β $[4^8 6^6]$, **B:** doble anillo de cuatro. **C:** caja α $[4^{12} 6^8 8^6]$. **D:** construcción de caja de zeolita LTA.



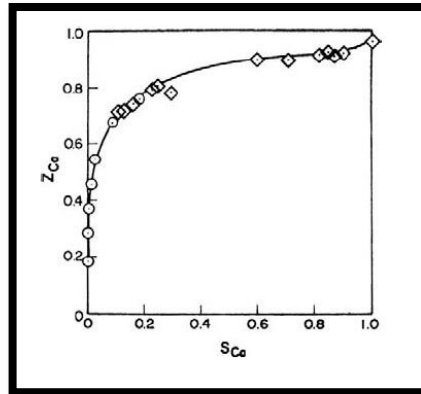
Tomado de (Lobo, 2003)

1.4.1. Intercambio iónico de la zeolita LTA. Un estudio realizado por Sherry en 2003 demostró la afinidad de la zeolita LTA sódica por cationes metálicos con mayor carga que el ión saliente Na^+ . Sherry encontró una alta adsorción de los cationes con carga 2+, que tienen el doble de carga que el sodio y no difieren mucho en su tamaño teniendo en cuenta las esferas de hidratación.

Sherry realizó un estudio de adsorción de Ca^{2+} a 25°C mediante la construcción de la isoterma de adsorción mostrada en la **Figura 4**. En esta S_{Ca} representa la fracción molar de Ca en solución y Z_{Ca} representa la fracción molar de Ca adsorbido por la zeolita LTA a medida que expulsa Na^+ a la solución. Como puede observarse en la isoterma, cuanto mayor sea la concentración de Ca en la solución mayor será la cantidad adsorbida por la zeolita. La forma de la isoterma, que se ubica muy por encima de la línea construida por los puntos inicial y final expresa una gran afinidad de la zeolita LTA por el ión calcio (Sherry, 2003).

En el caso de utilización de zeolita LTA como constructor de detergentes, la zeolita realiza la labor de reemplazar al tripolifosfato sódico; compuesto orgánico encargado de reducir la dureza del agua (Ocasionalada por iones Ca^{2+} y Mg^{2+}) y responsable de un alto impacto ambiental al ser alimento de algas en las lagunas de deposición final de las aguas residuales ocasionando la eutrofización.

Figura 4. Isoterma de Langmuir para la adsorción de Ca^{2+} por parte de la zeolita LTA. S_{Ca} representa la fracción molar de Ca en solución y Z_{Ca} representa la fracción molar de Ca adsorbido por la zeolita LTA.



Tomado de (Sherry, 2003).

Según un estudio publicado por la Asociación de productores de detergentes con zeolitas (ZEODET, 2000), la zeolita LTA puede usarse como reductor de la dureza del agua construyendo un detergente que presenta mayor rendimiento en las pruebas de adsorción de aceite de linaza (mayor limpieza) sin ocasionar eutrofización.

Se eligió este tipo de zeolita como objetivo sintético en este trabajo debido a la necesidad de realizar un estudio de purificación de los sustratos clinker natural y aluminio post consumo para la obtención de una zeolita que pudiese ser probada en construcción de detergentes con disminución del impacto ambiental. Ahora que se conocen las generalidades de las zeolitas y se explicó la escogencia de la zeolita LTA como objeto de síntesis se explicarán los métodos de síntesis para obtener zeolitas.

1.5. Métodos de síntesis de zeolitas.

Desde principios del siglo pasado muchos investigadores fijaron su atención en desarrollar métodos para la síntesis zeolítica debido al descubrimiento de sus interesantes propiedades. Los primeros investigadores imitaron las condiciones de formación de zeolitas en la naturaleza; es decir, simular los sustratos necesarios para la formación de aluminosilicatos, altas presiones y temperaturas superiores a 200°C . Desde entonces se intensificaron los esfuerzos para desarrollar nuevos métodos de síntesis, con la aparición de nuevas tecnologías se han pulido tanto los procedimientos que permitieron lograr la síntesis de más de cien tipos diferentes de zeolitas (Gómez, 2001). Los métodos más comúnmente utilizados son la síntesis alcalina hidrotérmica y la fusión alcalina.

Mediante la observación de la aparición de zeolitas formadas en depósitos sedimentarios a bajas temperaturas Milton y colaboradores desarrollaron una técnica de síntesis cristalizando geles aluminosilíceos en un medio acuoso fuertemente básico. Este proceso fue el primer peldaño de la síntesis alcalina hidrotérmica y culminó en 1959 con la síntesis de zeolita A y zeolita X (Milton, 1959).

1.5.1. Síntesis alcalina hidrotérmica. Este proceso supone la transformación de una mezcla de compuestos de Si y Al, cationes metálicos, moléculas orgánicas y agua en aluminosilicatos cristalinos. El proceso de conversión del gel amorfo en zeolitas se activa térmicamente y tiene lugar en un intervalo de temperaturas que va desde los 60°C hasta los 100°C, salvo en zeolitas con mayor contenido de silicio en las que se necesitan mayores temperaturas.

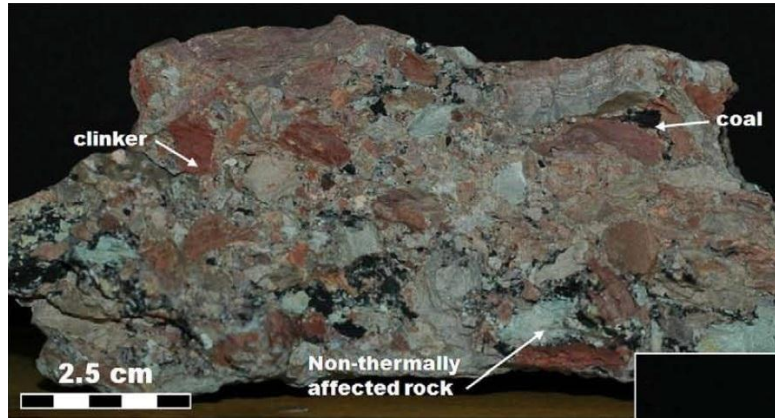
La clave de la síntesis es formar un gel de reacción con fuentes de silicio y aluminio más un medio acuoso alcalino, de donde puedan extraerse iones compensadores de carga. El gel de reacción se mantiene cierto tiempo por debajo de la temperatura de cristalización, durante este tiempo se da la despolimerización de la sílice dando lugar a aniones silicatos en solución que se encuentran con iones $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ y pueden condensarse, formando la especie aluminosilicato. Esto genera núcleos de crecimiento que cristalizan como zeolitas (Gómez 2001).

Las fuentes de silicio y aluminio comerciales son costosas. Sin embargo, ciertos desechos industriales pueden ser tratados para que se conviertan en geles de formación de zeolitas. Por ejemplo, muchos minerales tienen un alto contenido de silicio, el clinker, por ejemplo tiene un alto contenido de cuarzo, lo que significa que puede ser fácilmente una buena fuente de silicio debido a que es un desecho industrial inutilizado y sin valor económico. En el caso del aluminio la mejor opción es el aluminio post consumo, este mediante reacciones sencillas puede dar soluciones de altas concentraciones de Al.

1.6. Clinker.

Geológicamente el clinker se define como rocas sedimentarias alteradas térmicamente por la combustión espontánea de los mantos de carbón del subsuelo, este proceso oxidativo ocurre por la exposición del carbón a diferentes condiciones atmosféricas causadas por la erosión, minería a cielo abierto o contacto con el oxígeno de las profundidades del suelo (Lyman, 2001). Aunque puede encontrarse clinker de color rojo, gris, negro, crema o blanco estas rocas tienen características comunes que han sido reportadas alrededor del mundo; la más sobresaliente según las ambiciones de este trabajo es un alto contenido de óxido de silicio (Ríos, 2008). La **Figura 5** muestra una masa de roca del complejo minero El Cerrejón que presenta formación de clinker.

Figura 5. Segmento de roca natural de El Cerrejón (La Guajira). En la imagen se señala la presencia de fragmentos de clinker, carbón (coal) y roca sin alteración térmica (Non-thermally affected rock).



Tomado de (Quintero, 2009).

El clinker se produce en las capas superficiales del suelo, en las que es más sencillo entrar en contacto con el aire atmosférico para producir combustión espontánea, debido a esto queda por encima de los mantos de carbón y debe ser retirado. El clinker se considera un desecho y un gran problema logístico. El material para 2009 cubría un área de $2,9 \times 10^6 \text{m}^2$ y un volumen de aproximadamente $1,4 \times 10^8 \text{m}^3$, todo desperdiciado (Quintero, 2009). Este material puede ser tratado para purificarse mediante lixiviación ácida para eliminar fases cristalinas diferentes al SiO_2 y de ahí dar paso a la solubilización del silicio para utilizarse como precursor de zeolitas (Ríos, 2008).

1.7. Lixiviación ácida.

Proceso de separación sólido-líquido en el cual una solución ácida interactúa con componentes presentes en la muestra sólida y es capaz de solubilizarlos para ser retirados del medio (Rangsriwatananon, 2007).

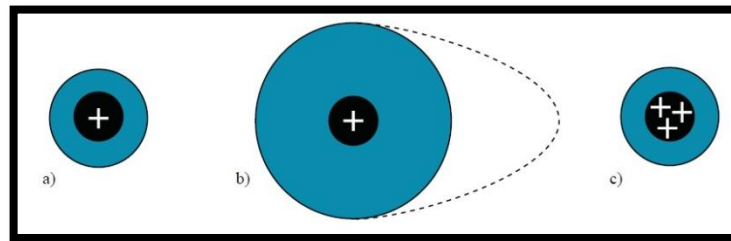
1.8. Ácidos y bases blandos y duros.

Debido a la incapacidad de explicar ciertos comportamientos de las sustancias químicas a partir de su clasificación clásica como ácidos y bases de Lewis o Bronsted; Pearson en 1963 ideó una clasificación de las sustancias de acuerdo con la dureza o blandura de los iones.

Se entiende como ión duro aquel que posee una alta densidad de carga positiva en el núcleo atómico y un radio iónico pequeño, por lo que la nube electrónica (carga negativa) alrededor del núcleo es poco deformable ante la influencia de un campo eléctrico externo.

Un ión blando posee una baja densidad de carga alrededor del núcleo y es relativamente grande, de manera que la nube electrónica es fácilmente deformable ante la influencia de campos eléctricos externos (Bernal, 2008). La **Figura 6** ejemplifica la naturaleza de ácidos blandos y duros.

Figura 6. Esquematización de cationes blandos y duros. a) Ejemplo de un ácido duro: catión monocargado y radio iónico pequeño, difícilmente distorsionable. b) Ácido blando: ión con radio iónico grande y baja carga, nube electrónica con alta deformabilidad. c) ión con alto potencial iónico: radio iónico pequeño con una alta densidad de carga.



Tomado de (Bernal, 2008).

Los métodos de caracterización empleados en para el análisis de las zeolitas son la difracción de rayos X de muestras policristalinas, fluorescencia de rayos X, absorción atómica, entre otras.

1.9. Difracción de rayos X de muestras policristalinas.

Es una técnica instrumental utilizada ampliamente para dilucidar estructuras cristalinas. La oscilación del campo eléctrico de una onda de luz interactúa con los electrones de la materia causando una dispersión coherente de la luz. Si una onda se dispersa en dos objetos, las ondas dispersadas se esparcen en el espacio alrededor a los objetos hasta que se interfieren unas con otras generando interferencias constructivas y destructivas. Cuando se tiene un arreglo periódico de objetos donde cada uno de ellos dispersa radiación coherentemente la interferencia constructiva concertada a ángulos específicos es llamada **difracción**.

Si los dispersores son átomos periódicamente ordenados en un cristal, entonces los ángulos de difracción dependen únicamente de las interacciones entre los átomos constituyentes del cristal. Cuando se incide radiación de tipo rayos-X a una muestra sólida pueden medirse los ángulos de difracción generados por el material y esto da lugar a un perfil de difracción característico que es el resultado de la posición y naturaleza propio de cada átomo que constituye la red cristalina (Jenkins, 1996).

1.10. Fluorescencia de rayos X.

Técnica analítica capaz de cuantificar la presencia de elementos entre el sodio y el uranio en una muestra mediante un proceso de **1)** irradiación de la muestra con rayos X y **2)** medición de la radiación emitida posteriormente por la muestra. La absorción de rayos X de energía específica produce iones excitados electrónicamente; después de un breve periodo de tiempo el ión vuelve a su estado fundamental a través de una serie de transiciones electrónicas caracterizadas por la emisión de radiación X (fluorescencia) de longitudes de onda diferenciables para cada elemento (Skoog, 2001).

1.11. Espectrometría de absorción atómica.

Técnica instrumental que es un medio útil para el análisis cuantitativo de más de 60 elementos metálicos o metaloides. Funciona mediante la detección de la absorbancia de radiación específica que tiene una muestra que ha sido previamente atomizada mediante un proceso de nebulización, volatilización y disociación de las moléculas. La radiación se genera mediante lámparas de cátodo hueco compuestas por gas del elemento que desea medirse activado eléctricamente. La cuantificación del fenómeno de absorbancia obedece a la ley de Beer (Skoog, 2001).

2. MARCO DE ANTECEDENTES.

La obtención de zeolitas a partir de residuos industriales es un proceso que se ha desarrollado hace varios años alrededor del mundo. En el año 1996 Shih y Chang utilizaron cenizas volátiles de la central eléctrica de Eddystone en Pensilvania (USA) para someterlas a tratamiento alcalino. Lo que dio lugar a la formación de zeolitas tipo faujasita y zeolita P (Shih, 1996).

En 1998 Hollman y Steenbruggen utilizaron cenizas volátiles para sintetizar zeolitas y estudiar sus propiedades en el campo ambiental. La composición química de las cenizas era 70% material amorfo, 15% mullita, 8% óxidos de hierro, 4% de cuarzo y otros componentes con concentraciones menor al 1%, todos los porcentajes respecto al peso. Se realizó un tratamiento alcalino con temperaturas entre los 90°C y 150°C durante 24 horas y el resultado fue un material cuya composición fue 45% de zeolita Na-P1, 20% de material amorfo, 13% mullita, 10% hidróxidos de calcio y magnesio, 7% de óxidos de hierro y 2% de cuarzo (Steenbruggen, 1998).

En estudios más recientes y con el uso de diferentes materiales se encuentra el trabajo realizado por Rangriwatananon y Chaisena en 2007; en el que hicieron uso de diatomita natural para obtener zeolitas sódicas mediante síntesis alcalina hidrotérmica. El proceso de zeolitización fue estudiado en función del material de inicio, temperatura, tiempo de

reacción y relación sólido:líquido entre el material y el reactivo de activación (NaOH). Obtuvieron zeolita Na-P1, analcima, cancrinita e hidroxisodalita. El mayor rendimiento se obtuvo a partir de la diatomita con previo tratamiento ácido con H_2SO_4 6M (Rangsriwatananon, 2007).

En 2005 Miki Inada y colaboradores utilizaron cenizas volátiles de plantas eléctricas japonesas para la síntesis de zeolitas variando la relación líquido/sólido en la síntesis hidrotérmica para encontrar la relación óptima. Obtuvieron como productos la zeolita Na-P1 e hidroxisodalita. Demostraron que la producción de zeolitas fue más efectiva cuando se utilizó una relación líquido/sólido de 8 mL/g (Inada, 2005).

En el caso del clinker, en el 2008 C. Ríos y C. Williams en colaboración entre la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER con THE UNIVERSITY OF WOLVERHAMPTON utilizaron clínker natural para obtener materiales zeolíticos mediante 2 métodos de síntesis: la síntesis hidrotérmica convencional alcalina y fusión alcalina. Los resultados experimentales indicaron que tanto el método de síntesis, la sustancia alcalina activadora y el tiempo de reacción tienen un fuerte efecto tanto en la cristalinidad como en el tipo de zeolita obtenida. En este trabajo reportó la obtención de zeolitas Na-phillipsita, hidroxisodalita, K-chabazita, zeolita K-F y zeolita LTA (Rios, 2008).

En el grupo de investigación GIQUE ya se han realizado trabajos previos similares: En 2008 Monica Sandoval y colaboradores estudiaron el proceso de zeolitización del clinker natural de El Cerrejón en La guajira (Colombia), entre las zeolitas obtenidas se encuentran la analcima, zeolita Na-P1, filipsita, cancrinita y sodalita (Sandoval, 2008) en el trabajo no se realizó purificación del material de partida ni se buscó la formación de una única clase de zeolita.

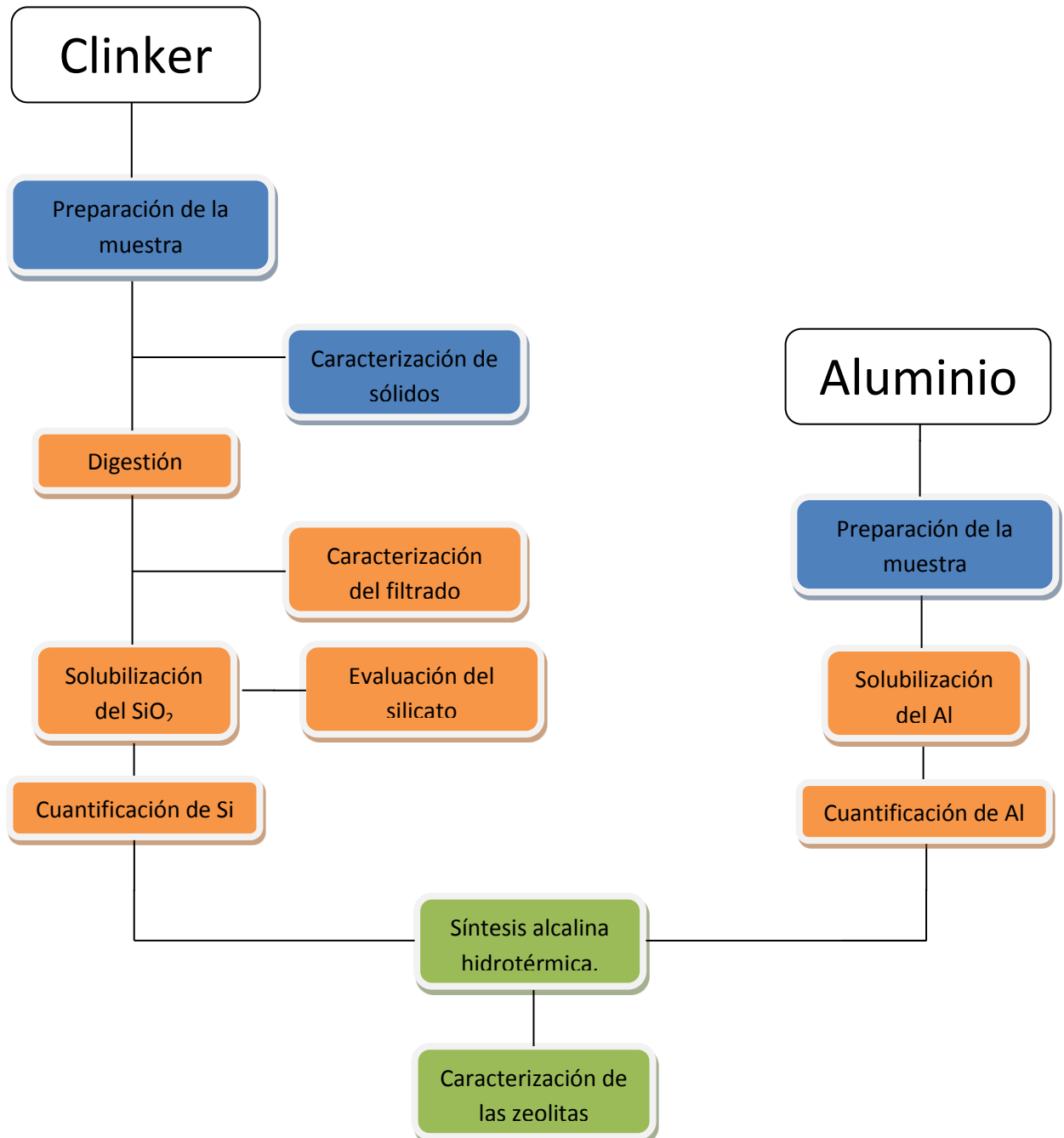
Uno de los trabajos similares más recientes desarrollados en el GIUE es el realizado por Katerine Parra en 2011, donde utilizó diatomita natural para la síntesis de zeolita LTA y demostró su aplicación a la remediación de efluentes industriales (Parra, 2011).

La escogencia de las soluciones lixiviantes usadas en la metodología se basa en los trabajos realizados por Martínez y colaboradores en 2009 en el que usaron diferentes ácidos para purificar clinker natural venezolano; los mejores resultados sin lixiviar SiO_2 se obtuvieron con HCl 2,55 % + H_2O_2 11% p/v y HNO_3 70% p/v durante 30min a temperatura ambiente (Martínez, 2009). Rangsriwatananon y Chaisena en 2007 purificaron diatomita natural utilizando H_2SO_4 58,8% p/v a 100°C durante 24 horas (Rangsriwatananon, 2007). Además en el grupo de investigación GIQUE Omaña y Rozo en 2012 utilizaron las 3 mismas sustancias en cenizas volantes y obtuvieron zeolitas de mayor calidad en relación a las obtenidas con cenizas volantes no tratadas (Omaña, 2012).

3. METODOLOGÍA.

El diseño metodológico seguido en esta investigación se muestra en el diagrama descrito en la figura 7.

Figura 7. Diagrama con el diseño experimental metodológico.



Descripción de la metodología:

CLINKER:

Se partió de una roca sólida de clinker proveniente de la mina El Cerrejón.

3.1. Preparación de la muestra.

El tamaño de la roca se redujo mediante impacto mecánico con la ayuda de un mazo. Seguidamente se llevó el clinker en rocas más pequeñas a un molino de esferas donde se pudo reducir a partículas lo suficientemente pequeñas para llevar a molino de discos, el cual redujo el tamaño de partícula a 300 mesh. Se hizo el tamizado y se homogenizó la muestra.

La muestra homogenizada se llevó a calcinación a 600°C durante 3 horas.

3.2. Caracterización del clinker.

Se realizó análisis por difracción de rayos X de muestras policristalinas a la muestra tamizada después de la calcinación; se llevó a cabo con un difractómetro de rayos X de muestras policristalinas marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con tubo de cobre ($\lambda_{Cu-K\alpha 1}$). El equipo se encuentra en la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER sede Guatiguará.

Adicionalmente se le realizó un análisis elemental por fluorescencia de rayos X utilizando un espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersa Shimadzu EDX 800 HS con detector de estado sólido Si (Li), fuente de rayos X de tubo de rodio, colimador de 3mm sin filtro ubicado en la Universidad Cooperativa de Colombia sede Bucaramanga.

De igual manera, se realizó un análisis por espectrometría infrarroja empleando equipo IR marca SHIMADZU modelo Tensor 27 con acople ATR de platino. La identificación de las bandas vibracionales del material se realizó en la región de 500 a 4000 cm^{-1} configurado en absorbancia, el instrumento se encuentra ubicado en la facultad de química de la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER sede central.

3.3. Digestión.

La muestra tamizada y calcinada fue purificada mediante lixiviación ácida usando 3 soluciones:

- a) HCl 4% + H₂O₂ 2% p/v
- b) H₂SO₄ 2% p/v
- c) HNO₃ 2% p/v

Con el propósito de encontrar la secuencia de lixiviación con la cual se obtuviera una mayor extracción de los cationes contaminantes, se aplicaron 15 diferentes secuencias de las tres soluciones lixiviantes. La digestiones realizadas y la secuencia de ácidos utilizada se presentan en la **Tabla 1**. El proceso de digestión se realizó en autoclaves de teflón con 4g de clinker, 40 mL de solución lixivante a 90°C y agitación 750 rpm durante 6 horas.

Tabla 1. listado de digestiones ácidas simples y consecutivas realizadas.

Digestión	Orden de reacción %p/v
1	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%
2	HNO ₃ 2%
3	H ₂ SO ₄ 2%
4	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%
	HNO ₃ 2%
5	HNO ₃ 2%
	H ₂ SO ₄ 2%
6	H ₂ SO ₄ 2%
	HNO ₃ 2%
7	HNO ₃ 2%
	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%
8	H ₂ SO ₄ 2%
	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%
9	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%
	H ₂ SO ₄ 2%
10	H ₂ SO ₄ 2%
	HNO ₃ 2%
	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%
11	H ₂ SO ₄ 2%
	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%
	HNO ₃ 2%

12	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%
	HNO ₃ 2%
	H ₂ SO ₄ 2%
13	HNO ₃ 2%
	H ₂ SO ₄ 2%
	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%
14	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%
	H ₂ SO ₄ 2%
	HNO ₃ 2%
15	HNO ₃ 2%
	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%
	H ₂ SO ₄ 2%

El material tratado se filtró al vacío y el filtrado se analizó mediante absorción atómica. El sólido resultante se analizó mediante difracción de rayos X de muestras policristalinas y fluorescencia de rayos X.

3.4. Solubilización del silicio.

2g de clinker tratado se hicieron reaccionar con 22,37mL de una solución de NaOH 3M. Las condiciones de reacción en el autoclave de teflón fueron: 90°C y agitación magnética a 750 rpm durante 6 horas. Una vez terminada la reacción, el contenido del autoclave se filtró al vacío.

3.5. Evaluación del silicato de sodio.

Las muestras de silicato de sodio obtenidas se evaluaron mediante el análisis de su densidad.

Medida de la densidad: Se midió la densidad de cada una de las 15 muestras de silicato de sodio en picnómetro de 2mL.

3.6. Cuantificación de silicio.

10 mL del silicato de sodio obtenido en la solubilización fueron cuantificados gravimétricamente. Se hizo reaccionar con 6 mL de HCl 37% p/p y se llevó la mezcla a 600°C en una mufla por 2 horas sobre crisol de porcelana. Se pesó el sólido resultante de la calcinación.

ALUMINIO

3.7. Preparación de la muestra.

Se partió de anillas de latas de bebidas hechas de aluminio. El material se lavó con agua y jabón, se calcinó a 600°C por media hora e inmediatamente se llevó a choque térmico con una solución saturada de NaCl y hielo fragmentado.

3.8. Solubilización del aluminio.

El aluminio tratado se sometió a reacción con una solución de NaOH 3M en cantidad estequiométrica y la mezcla resultante se filtró. La **Figura 8** muestra el montaje empleado para este proceso.

Figura 8. Montaje utilizado para la solubilización del aluminio post consumo.



3.9. Cuantificación de Aluminio.

A 10 mL del oxohidróxido de aluminio obtenido en la solubilización se le agregaron 7.36mL de HCl 37% p/p. Seguidamente se hizo reaccionar la mezcla con KF gota a gota hasta

turbidez. La mezcla se filtró al vacío y el sólido resultante se llevó a secado a 90°C en un horno. El sólido seco fue pesado y caracterizado mediante difracción de rayos X de muestras policristalinas.

3.10. Síntesis alcalina hidrotérmica.

10mL de silicato de sodio se hizo reaccionar con 14,11mL aluminato de sodio en un autoclave de teflón, la proporción de la mezcla asegura la relación Si:Al 1:1. Agitación magnética 1000 rpm durante 1 hora. La mezcla resultante se llevó a envejecimiento en autoclave a 90°C. Se varió el tiempo de envejecimiento en 3, 6, 9, y 12 horas para medir diferencias en el producto final. El sólido envejecido fue filtrado al vacío. Además se realizó la síntesis de una zeolita a partir de clinker natural sin tratamiento ácido.

3.11. Caracterización de las zeolitas.

Las diferentes zeolitas obtenidas fueron mediante difracción de rayos X de muestras policristalinas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. Caracterización del clinker.

Fluorescencia de rayos X: La composición elemental del clinker natural fue expresada en forma de óxidos y la cuantificación en porcentaje en peso. Los resultados se muestran en la **Tabla 2**.

Según los resultados, el clinker natural está compuesto mayoritariamente por Si (56,07 %) lo que lo hace un buen precursor para la síntesis de zeolitas. Los principales contaminantes son Al (25,05 %) y Fe (9,9873 %), también se encuentran otros componentes en menor proporción como el K (3,307 %), Mg (1,998 %), Ca (1,536 %), Ti (1,151 %) entre otros.

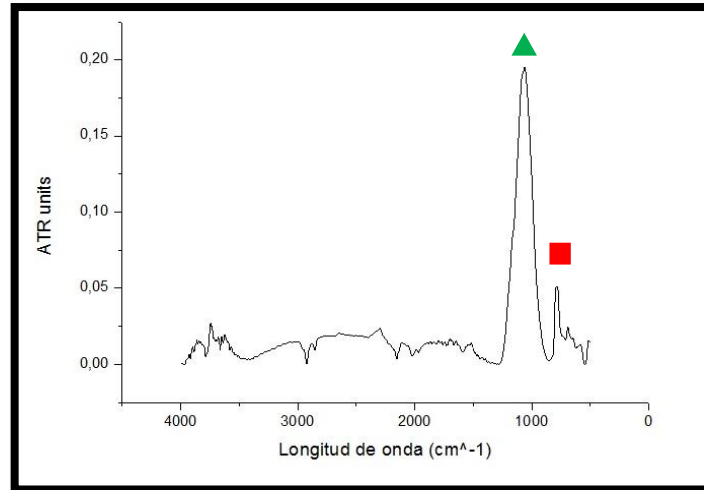
Otra de las características que hace del clinker un buen precursor en la síntesis zeolítica es su bajo contenido de calcio, ya que las fases cálcicas pueden actuar como inhibidores en el proceso de síntesis, posiblemente acompañado con la formación de fases hidratadas de silicato de calcio (Sandoval, 2008).

Tabla 2. Composición elemental del clinker natural.

Compuesto	Porcentaje en peso [%]	Elemento	Porcentaje elemental [%]	Desviación estándar
SiO ₂	61,777	Si	56,07	0,127
Al ₂ O ₃	24,383	Al	25,057	0,103
Fe ₂ O ₃	7,353	Fe	9,987	0,016
K ₂ O	2,052	K	3,307	0,014
MgO	1,707	Mg	1,998	0,059
CaO	1,107	Ca	1,536	0,010
TiO ₂	0,989	Ti	1,151	0,013
BaO	0,225	Ba	0,39	0,023
SO ₃	0,128	S	0,099	0,007
MnO	0,109	Mn	0,163	0,003
V ₂ O ₅	0,033	V	0,035	0,006
ZnO	0,029	Zn	0,044	0,001
Cr ₂ O ₃	0,029	Cr	0,039	0,003
SrO	0,019	Sr	0,031	0,000
ZrO ₂	0,018	Zr	0,025	0,000
Rb ₂ O	0,011	Rb	0,019	0,000
PbO	0,007	Pb	0,013	0,001
NiO	0,006	Ni	0,009	0,001
CuO	0,005	Cu	0,008	0,001
As ₂ O ₃	0,003	As	0,004	0,001
Y ₂ O ₃	0,003	Y	0,004	0,000
MoO ₃	0,002	Mo	0,002	0,000
NbO	0,002	Nb	-	0,000

Análisis por espectrometría infrarroja: La **Figura 9** muestra el espectro infrarrojo del clinker calcinado. Del análisis espectral de las muestras de clinker se identificaron señales intensas entre 980 y 1200 cm⁻¹, las cuales se atribuyen a la elongación de los enlaces T-O (donde T puede ser Si, Al, Fe, etc.). También se presentan señales de menor intensidad que las anteriores entre 600 y 785 cm⁻¹ que se atribuyen a vibraciones de los enlaces T-O. Un dato importante que se puede apreciar es la ausencia de señales alrededor de 3000cm⁻¹, lo que indica que el material no presenta enlaces tipo hidroxilo ni humedad.

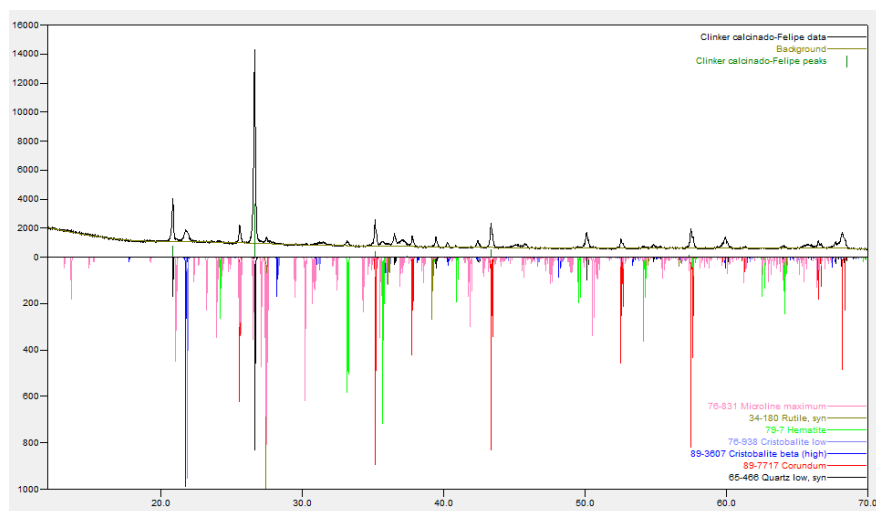
Figura 9. Espectro obtenido por espectroscopia de infrarrojo con acople de ATR de clinker calcinado. ▲ = elongamiento del enlace T-O. ■ = vibración del enlace T-O. La presentación de señales vibracionales se configuró en absorbancia.



Análisis por difracción de rayos X de muestras policristalinas: Se identificaron las fases cristalinas en una muestra de clinker calcinado mediante análisis comparativo con la ayuda del *software* Crystallographica SearchMatch V. 2,0,3,1 de Oxford Cryosystems, las fases encontradas son: hematita (Fe_2O_3) con tarjeta PDF: 79-0007, rutilo TiO_2 con tarjeta PDF: 34-0180, microclina (KAlSi_3O_8) con tarjeta PDF: 76-831, los polimorfos del SiO_2 : cuarzo con tarjeta PDF: 65-466, cristobalita beta (*high*) con tarjeta PDF: 89-3607 y cristobalita *low* con tarjeta PDF: 76-938 y una fase de corindón (Al_2O_3) con tarjeta PDF: 89-7717 usado como patrón interno para análisis cuantitativo, el cual no pudo realizarse debido a la alta amorficidad de las fases encontradas. El perfil de difracción del material se muestra en la **Figura 10**.

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X de muestras policristalinas (DRX) corroboran los datos registrados anteriormente para la fluorescencia de rayos X (**Tabla 2**): El silicio se encuentra en forma de Cuarzo, cristobalita beta (*high*) y cristobalita *low*. El hierro como hematita, el titanio como una fase de rutilo y el aluminio y potasio como microclina. Los elementos que aparecen en la **Tabla 2** que no fueron correlacionados con una fase cristalina en el análisis DRX deben encontrarse en muy baja proporción o constituyen material amorfo.

Figura 10. Análisis cualitativo del clinker calcinado por difracción de rayos X de muestras policristalinas.



4.2. Digestiones ácidas.

Al aplicar las 15 diferentes secuencias de digestiones se obtuvieron 15 precipitados y 15 filtrados. Los filtrados acuosos fueron analizados por absorción atómica para determinar la cantidad eliminada de los principales contaminantes del clinker natural: Fe y Al.

4.2.1. Medición del rendimiento de las digestiones mediante espectroscopia de absorción atómica:

HIERRO

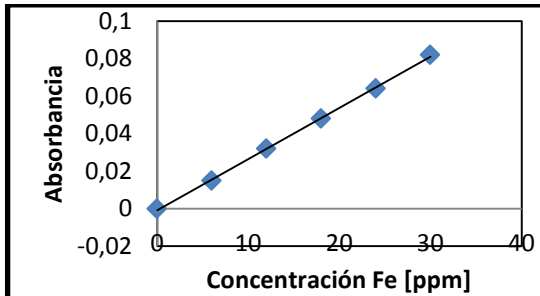
Se prepararon soluciones patrón de hierro de concentraciones 0,5ppm, 1,5ppm, 2,5ppm, 3,5ppm y 4,5ppm. Los datos que construyen la curva patrón se muestra en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Primera curva de patrones para medición de hierro por absorción atómica.

[Fe] (ppm)	Abs
0	0
0,5	0,016
1,5	0,036
2,5	0,063
3,5	0,077
4,5	0,099

A continuación se muestra la curva de calibración obtenida con la información de la **Tabla 3**, ver **Figura 11**.

Figura 11. Línea de tendencia de la curva de calibración **Curva 1-Fe**.



Gráfica realizada en *software* Microsoft Office Excel 2007.

Curva 1-Fe:
$$Abs = \frac{0,0216}{ppm} [Fe] + 0,0035 \quad r^2=0,9926$$

Se midieron las 15 muestras de filtrado de las digestiones diluidas 25 veces. Como 9 de las 15 muestras con factor de dilución 25 no registraron absorbancia dentro de la **curva 1-Fe** se aumentó el factor de dilución a 625.

El análisis de las 9 muestras restantes se realizó días posteriores a la medición de **curva 1-Fe**. Por lo que se construyó una nueva curva de calibración llamada **curva 2-Fe**.

Curva 2-Fe:
$$Abs = \frac{0,02466}{ppm} [Fe] + 0,00145 \quad r^2=0,9995$$

Los datos de absorbancia de hierro registradas por las 15 muestras de filtrado con factor de dilución 25 y 625 se muestran en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Valores de absorbancia registrados por absorción atómica de Fe de las 15 soluciones de lavado producto de las digestiones.

Muestra	Abs: Sln. diluida 25 veces	Abs: Sln. Diluida 625 veces
1	0,412	0,065
2	0,052	
3	0,132	0,029
4	0,040	
5	0,410	0,040
6	0,320	0,038
7	0,512	0,059
8	0,203	0,030
9	0,199	0,034
10	0,494	0,034
11	0,013	
12	0,045	
13	0,412	0,014
14	0,051	
15	0,066	

Para expresar la cantidad de Fe eliminado del clinker natural como porcentaje es necesario conocer la cantidad de muestra de la que se partió en cada digestión, la información es mostrada en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Masa de clinker tratado para cada digestión.

Muestra	Masa (g)
1	4
2	4
3	4
4	3,58
5	3,66
6	3,47
7	3,66
8	3,68
9	3,58
10	2,82
11	3,17
12	3,18
13	3,32

14	3,22
15	3,12

A continuación la muestra de cálculo del porcentaje de Fe extraído de la muestra 1.

MUESTRA 1:

Curva de calibración **curva 2-Fe**:

$$Abs = \frac{0,02466}{ppm} [Fe] + 0,00145$$

Como la absorbancia registrada por la muestra 1 diluida 625 veces fue 0,065 puede hallarse la concentración de hierro en la solución expresada en partes por millón mediante interpolación en la curva de calibración:

$$0,065 = \frac{0,02466}{ppm} [Fe]$$

$$[Fe]_{dil} = 2,63 ppm$$

La concentración de la muestra sin diluir está dada por:

$$[Fe] = ([Fe]_{dil})625 = 1647,4 ppm$$

Para este cálculo no se tomó en cuenta el valor del punto de corte en la ecuación **curva 2-Fe**, debido a que en la curva de calibración el punto de corte representa la desviación estándar producida por el equipo. Es decir, para la **curva 2-Fe** cada uno de los valores de absorbancia medidos tiene un error de $\pm 0,00145$. Así que al momento de realizar los cálculos, si el valor del punto de corte es considerablemente diferente de cero (como en este caso) no debe tomarse en cuenta (Barwick, 2003).

Como se partió de 40 mL de solución lixivante puede hallarse la cantidad másica de Fe extraída de la muestra 1:

$$40mL \left(\frac{1647,4 \mu g}{1 mL} \right) \left(\frac{1 g}{1 \times 10^6 \mu g} \right) = 0,0659 g Fe \text{ extraído}$$

Ahora, para expresar la concentración hallada como porcentaje, primero se debe conocer la cantidad de Fe que hay en 4g de la muestra 1 según el análisis de FRX. Los resultados de fluorescencia de rayos X se mostraron en la **Tabla 2**.

FRX: $\%Fe = 9,987 \%$

Entonces:

$$4gClinker \left(\frac{9,987g Fe}{100g Clinker} \right) = 0,39948g Fe \text{ en clinker 1}$$

El porcentaje de extracción esta dado por:

$$\%Fe_{ext} = 0,0659g Fe \left(\frac{100}{0,3994g Fe} \right) = 16,49 \%$$

El hecho de que la absorbancia medida para la muestra diluida se encuentre en medio de la curva de calibración donde la linealidad de la ley de Beer es confiable y la existencia de una alta correlación de los puntos ($r^2=0,9995$) otorga confiabilidad al método.

El proceso algebraico anteriormente descrito se realizó con las demás muestras; los resultados se muestran en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Porcentajes de extracción de hierro para cada una de las digestiones ácidas realizadas.

Digestión	Orden de reacción	% ext. Fe
1	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%	16,49
2	HNO ₃ 2%	0,6
3	H ₂ SO ₄ 2%	7,36
4	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%	16,91
	HNO ₃ 2%	
5	HNO ₃ 2%	9,89
	H ₂ SO ₄ 2%	
6	H ₂ SO ₄ 2%	15,72
	HNO ₃ 2%	

7	HNO ₃ 2%	14,3
	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%	
8	H ₂ SO ₄ 2%	14,36
	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%	
9	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%	24,21
	H ₂ SO ₄ 2%	
10	H ₂ SO ₄ 2%	21,81
	HNO ₃ 2%	
	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%	
11	H ₂ SO ₄ 2%	14,48
	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%	
	HNO ₃ 2%	
12	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%	17,32
	HNO ₃ 2%	
	H ₂ SO ₄ 2%	
13	HNO ₃ 2%	12,84
	H ₂ SO ₄ 2%	
	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%	
14	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%	16,2
	H ₂ SO ₄ 2%	
	HNO ₃ 2%	
15	HNO ₃ 2%	24,81
	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%	
	H ₂ SO ₄ 2%	

ALUMINIO

Para determinar la concentración de aluminio en los filtrados se construyó una curva de calibración con soluciones patrón de Al de concentración 6ppm, 12ppm, 18ppm, 24ppm y 30ppm. Las medidas de absorbancia se muestran en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Medida de absorbancia registrada de las soluciones patrón de aluminio para medición por absorción atómica.

[Al] (ppm)	Absorbancia
0	0
6	0,015
12	0,032
18	0,048
24	0,064
30	0,082

La **Figura 12** presenta la curva de calibración obtenida con los datos de la **Tabla 7**.

Figura 12. Línea de tendencia de la curva de calibración **Curva Aluminio**

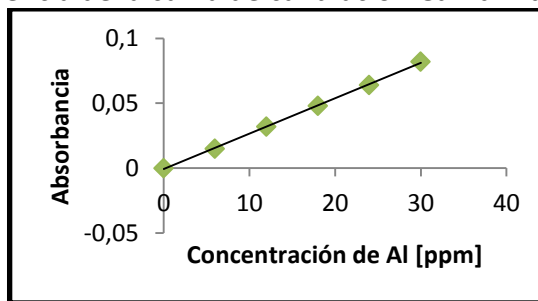


Gráfico elaborado en Microsoft Office Excel 2007.

Curva Aluminio: $Abs = 0,0027[Al] - 0,0008$ $r^2=0,99948$

Los filtrados fueron diluidos 25 y 625 veces para medir su absorbancia dentro de la curva de calibración. Los resultados se muestran en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Valores de absorbancia registrados por absorción atómica de Al de las 15 soluciones de lavado producto de las digestiones.

Muestra	Abs: Sln. diluida 25 veces	Abs: Sln. Diluida 625 veces
1	0,181	0,018
2	0,178	0,016
3	0,101	0,014
4	0,180	
5	0,111	0,015

6	0,124	
7	0,880	0,013
8	0,910	0,011
9	0,060	
10	0,088	
11	0,040	
12	0,731	0,009
13	0,130	
14	0,023	
15	0,024	

Los datos de absorbancia recopilados en la **Tabla 8** fueron interpolados en la curva de calibración **curva Aluminio** para hallar la concentración porcentual de aluminio en cada muestra con el mismo proceso matemático mostrado para el HIERRO. Los resultados se muestran en la **Tabla 9**.

Tabla 9. Porcentajes de extracción de aluminio para cada una de las digestiones ácidas realizadas.

Digestión	Orden de reacción	% ext. Al
1	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%	16,63
2	HNO ₃ 2%	14,78
3	H ₂ SO ₄ 2%	12,93
4	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%	22,58
	HNO ₃ 2%	
5	HNO ₃ 2%	27,46
	H ₂ SO ₄ 2%	
6	H ₂ SO ₄ 2%	16,91
	HNO ₃ 2%	
7	HNO ₃ 2%	25,77
	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%	
8	H ₂ SO ₄ 2%	22,28
	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%	
9	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%	18,61
	H ₂ SO ₄ 2%	

10	H ₂ SO ₄ 2%	19,2
	HNO ₃ 2%	
	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%	
11	H ₂ SO ₄ 2%	23,45
	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%	
	HNO ₃ 2%	
12	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%	29,2
	HNO ₃ 2%	
	H ₂ SO ₄ 2%	
13	HNO ₃ 2%	31,45
	H ₂ SO ₄ 2%	
	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%	
14	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%	17,59
	H ₂ SO ₄ 2%	
	HNO ₃ 2%	
15	HNO ₃ 2%	19,3
	HCl 4% + H ₂ O ₂ 2%	
	H ₂ SO ₄ 2%	

En las **Tablas 6 y 9** se puede observar que las mayores extracciones de los principales contaminantes del clinker natural están alrededor del 30% para Al y 20% para el Fe. Sin embargo, para escoger el proceso de digestión más eficaz el criterio más importante fue una alta extracción de aluminio.

Teniendo en cuenta el argumento anterior las digestiones 12 y 13 dan los mejores porcentajes de extracción de aluminio (con 29,2% y 31,45% respectivamente), no obstante la digestión 12 es más efectiva en la extracción de hierro, registrando un eliminación del 17,32% comparada con 12,84% de la digestión 13. Por ende se escogió la digestión 12 como el mejor proceso de lixiviación.

La lixiviación sucede debido a reacciones ácido-base entre los ácidos lixiviantes y los cationes contaminantes del clinker. La mejor manera de explicar este fenómeno es bajo la clasificación de ácidos y bases blandos y duros propuesta por Pearson en 1963. En este punto relacionaremos la blandura de un ión con su **polarizabilidad**, es decir, con la posibilidad de deformar su densidad de carga. Así, un catión como el contaminante Fe³⁺ con radio iónico relativamente grande (0,64Å) termina siendo un catión blando, fácilmente polarizable, debido a que le es difícil controlar su carga neta alta y reactiva en

un espacio iónico grande al momento de interactuar con un anión duro como el Cl^- , cuyo alto potencial iónico le permite polarizar la nube electrostática del Fe^{3+} (Bernal, 2008).

La base de la teoría de lixiviación parte de que la interacción entre un ácido blando (catión fácilmente polarizable) y una base dura (anión pequeño con nube electrónica difícil de distorsionar) produce una sal soluble en agua.

Un ejemplo de esto es el caso de la interacción entre el cloruro; que es un ión duro: monocargado de pequeño radio iónico; y el Fe^{3+} , catión blando descrito anteriormente:

Como puede observarse en la **Tabla 6** (comparando sólo las digestiones individuales 1, 2 y 3) el HCl es el agente lixivante que más Fe^{3+} extrae. Esto debido a la alta dureza del ión Cl^- respecto a los 2 ácidos restantes. Como es el anión más duro es capaz de generar la sal más soluble con el catión blando y comparado con los otros 2 aniones lixiviantes NO_3^- y SO_4^{2-} (que extraen sólo 0,6 % y 7,36% respectivamente) el cloruro forma una sal férrica tan soluble en agua que tras el proceso de filtración el clinker natural pierde el **16,49%** de todo el hierro que contenía.

En el caso del Al^{3+} , que aunque es un catión con menor radio iónico y por tanto menos blando que el Fe^{3+} debe formar una sal menos soluble con el ión más duro. Sin embargo se obtiene un porcentaje de extracción similar con Cl^- : **16,63%** (**Tabla 9**). Esto se explica debido a que en el clinker es más abundante la fase cristalina que contiene Al, lo que lo hace más disponible para la extracción.

Ahora que se ha entendido el proceso de lixiviación según la interacción de los aniones lixiviantes y cationes contaminantes se procederá a la explicación de la elección específica de los ácidos utilizados para las digestiones purificadoras en este trabajo:

AGENTES LIXIVIANTE:

- a) HCl 4% + H_2O_2 2% p/v
- b) HNO_3 2% p/v
- c) H_2SO_4 2% p/v

La elección se basó en la necesidad de utilizar 3 sustancias que crearan un “diferencial de dureza” en los aniones lixiviantes elegidos: un anión muy duro, uno de dureza media y un anión blando, de manera que entre los 3 cubrieran las posibilidades de interacción con todos los diferentes cationes contaminantes existentes en la matriz clinker. (La **Tabla 2** permite ver los óxidos de todos los cationes presentes en el clinker natural).

a) HCl 4% + H₂O₂ 2% p/v

El anión Cl⁻ de naturaleza <base dura> según la clasificación de Pearson debido a su pequeño radio iónico 1,81Å que domina una única carga negativa es el encargado de eliminar las bases blandas del clinker natural.

La mezcla homogénea realizada con H₂O₂ se utilizó según reportes de mejoramiento en el funcionamiento de las digestiones ácidas en el trabajo realizado por Martínez y Márquez (Martínez, 2009). Los autores comprobaron que los extractos acuosos producto de las digestiones para clinker natural venezolano contenían mayor concentración de contaminantes extraídos para la mezcla de HCl+H₂O₂ que para el HCl acuoso.

La razón es que el peróxido de hidrógeno con su alto poder reductor interactúa con el oxígeno de los óxidos metálicos debilitando por efecto inductivo el enlace Metal-O para permitir un mejor ataque del Cl⁻ al catión metálico, lo que al final resulta en una extracción más efectiva. La **Figura 13** esquematiza este fenómeno.

Figura 13: Efecto del H₂O₂ en la digestión ácida con HCl. En el esquema M representa un catión metálico. O el oxígeno del enlace óxido y la línea punteada roja la interacción entre el peróxido y el oxígeno que termina debilitando el enlace M-O para facilitar la formación de una sal soluble.

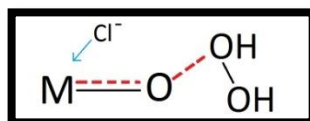


Gráfico realizado en el *software* Paint de Microsoft Windows versión 6,1.

b) HNO₃ 2% p/v

El ácido nítrico aporta a la metodología el anión de dureza media: ión nitrato. Este ión posee un átomo de nitrógeno en estado de oxidación 5 que se encuentra unido a 3 átomos de oxígeno idénticos, donde cada uno aporta 2 cargas negativas al sistema. De manera que se encuentra una carga formal negativa deslocalizada por resonancia entre los 3 oxígenos. Así, aunque es tan sólo -1 la carga formal del ión, esta tiene una alta movilidad debido a la deslocalización del sistema lo que hace que el nitrato tenga una baja dureza. La **Figura 14** esquematiza la estructura del ión nitrato con la deslocalización de su carga.

Figura 14. Estructura del anión nitrato con la especificación de la deslocalización de su carga neta.

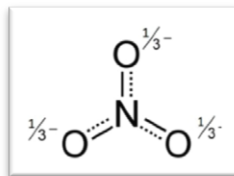
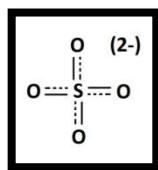


Gráfico elaborado en el *software* ChemSketch v. 11.0. Freeware edition

c) H₂SO₄ 2% p/v

El tercer agente lixiviante por analizar es el ácido sulfúrico. Este aporta un anión muy blando a la metodología: el ión sulfato. Consiste en un átomo de azufre en estado de oxidación 6 rodeado de 4 átomos de oxígeno en estado de oxidación -2. De manera que en el sulfato existe una carga neta -2 deslocalizada por resonancia entre los 4 átomos de oxígeno. La carga neta es el doble que la del cloruro, y el sulfato la distribuye en un arreglo iónico de mayor tamaño con una gran facilidad de movimiento entre los enlaces S-O. La deslocalización del sistema se ejemplifica con la **Figura 15**.

Figura 15. Esquema de la deslocalización de las 2 cargas negativas del ión sulfuro entre los enlaces S-O del sistema.



Gráfica realizado en *software* ChemSketch v 11.0. Freeware Edition.

La importancia de utilizar un anión blando se basa en que facilita la solubilización de catlones duros (como el Ti⁺⁴) que generan sales insolubles con aniones duros como el cloruro. El anión blando permite la deformación de su densidad electrónica debido a la interacción con el catión metálico, de manera que se genera una sal fuertemente polarizada que será altamente soluble en agua y por ende fácilmente removible del sistema.

4.2.2. Medición del rendimiento de la digestión 12 mediante análisis por fluorescencia de rayos X. Se realizó un análisis por fluorescencia de rayos X del clinker tratado con la mejor secuencia de digestiones: la **digestión 12**; compuesta por tratamiento con HCl 4% + H₂O₂ 2%, seguida de tratamiento con HNO₃ 2% y por último tratamiento con H₂SO₄ 2%. Los resultados del análisis se muestran en la **Tabla 10**.

Tabla 10. Composición elemental del clinker tratado con secuencia de digestiones 12.

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Desviación estándar [%]
Si	64,471	0,158
Al	16,748	0,114
Fe	11,368	0,021
K	3,272	0,017
Mg	1,935	0,072
Ti	1,448	0,017
Ca	0,232	0,010
Mn	0,158	0,007
S	0,068	0,004
V	0,061	0,007
Cr	0,057	0,001
Zn	0,063	0,001
Cu	0,047	0,002
Zr	0,023	0,001
Rb	0,019	0,001
Sr	0,016	0,001
Y	0,008	0,001
Nb	0,003	0,000

Los porcentajes de extracción de Fe y Al pueden ser calculados usando los resultados de la **Tabla 10** comparados con los de la **Tabla 2**. A continuación una muestra de cálculo del porcentaje de extracción de aluminio.

En primer lugar, se calculó el contenido de aluminio en el clinker calcinado con los datos de la **Tabla 2**.

$$4g \text{ clinker} \left(\frac{22,057g \text{ Al}}{100g \text{ clinker}} \right) = 1,0022g \text{ Al en clinker natural}$$

Luego se halló la cantidad de aluminio presente en el clinker tratado con la información de la **Tabla 10**, cuya masa es inferior a los 4g iniciales debido a pérdidas en el proceso de digestión.

$$3,23g \text{ clinker tratado} \left(\frac{16,748g \text{ Al}}{100g \text{ clinker}} \right) = 0,5409g \text{ Al en clinker tratado}$$

De la diferencia entre los 2 valores obtenidos resultó la masa de clinker extraído:

$$1,0022g - 0,5409g = 0,4613g \text{ clinker extraído}$$

Y por comparación con la masa de clinker inicial se pudo calcular el porcentaje de extracción:

$$0,4613g \text{ clinker extraído} \left(\frac{100\%}{1,0022g \text{ clinker}} \right) = 46,03\% \text{ Al extraído}$$

La comparación de los porcentajes de extracción para Fe y Al se muestran en la **Tabla 11**.

Tabla 11. Porcentajes de extracción de Fe y Al medidos por absorción atómica y fluorescencia de rayos X.

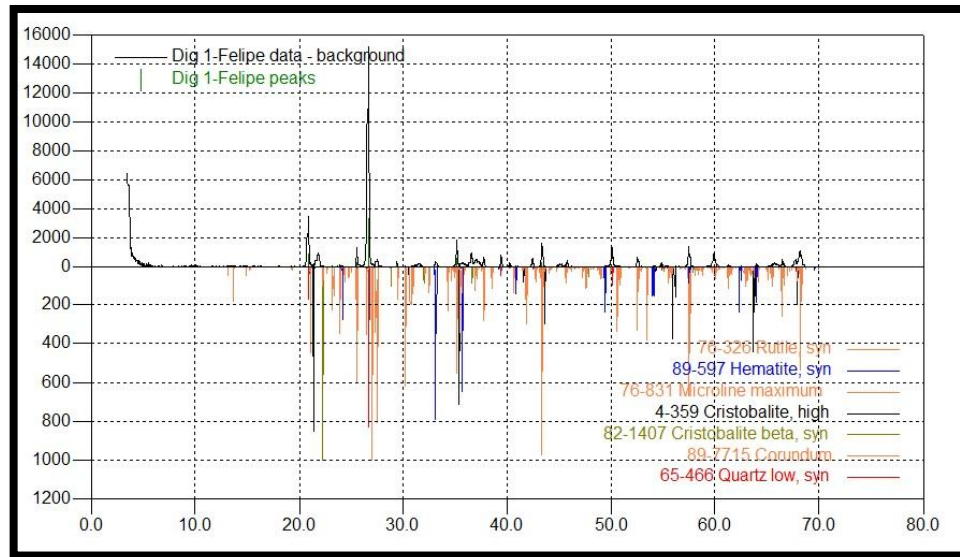
Elemento	% Extracción por AA	% Extracción por FRX
Al	29,2	46,03
Fe	17,32	8,11

Se obtuvieron resultados discrepantes en la medida de extracción de Fe y Al entre las medidas realizadas por absorción atómica y fluorescencia de rayos X. Aunque gracias a los resultados obtenidos por absorción atómica pudo determinarse cuál es la secuencia de digestiones más efectiva, en cuanto a la cuantificación de la extracción, se le otorga mayor credibilidad a la fluorescencia de rayos X por estar menos sujeta a fuentes de error.

4.2.3. Análisis del clinker tratado con secuencia de digestiones 12 mediante difracción de rayos X de muestras policristalinas. Tras cada uno de los 3 procesos de lixiviación que componen la digestión 12 se tomó una muestra de clinker tratado y se realizó un análisis por difracción de rayos X de muestras policristalinas. La identificación de las fases se realizó por análisis comparativo con ayuda del *software* Crystallographica SearchMatch V. 2,0,3,1 de Oxford Cryosystems.

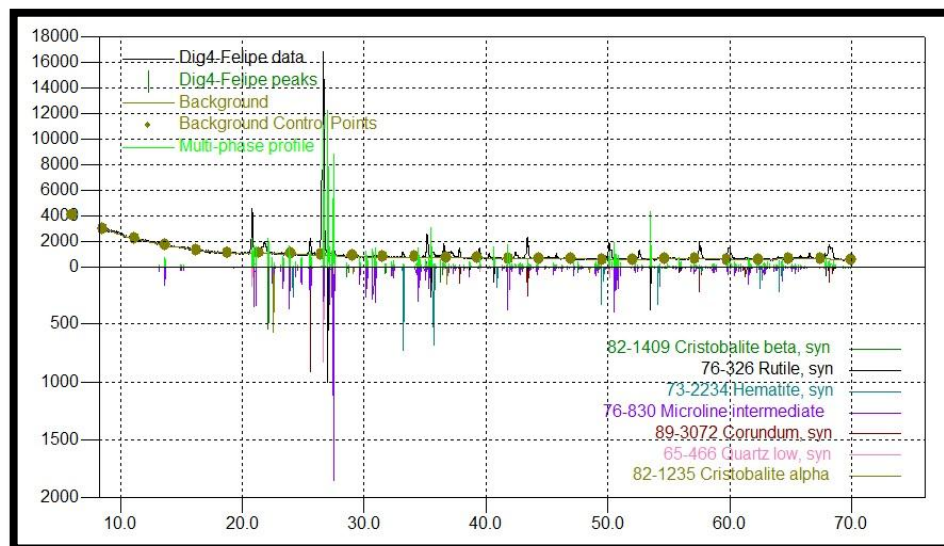
Tras el tratamiento del clinker calcinado con HCl 4% + H₂O₂ 2% el perfil de difracción de rayos X reveló la presencia de las siguientes fases cristalinas: cuarzo, tarjeta PDF: 65-0466; cristobalita, tarjeta PDF: 4-359; cristobalita beta, tarjeta PDF: 82-1407; hematita, tarjeta PDF: 89-597; microclina, tarjeta PDF: 76-831 y rutilo, tarjeta PDF: 76-326. El perfil de difracción comparativo se muestra en la **Figura 16**.

Figura 16. Análisis cualitativo del clinker calcinado tras tratamiento con HCl 4% + H₂O₂ 2% por difracción de rayos X de muestras policristalinas.



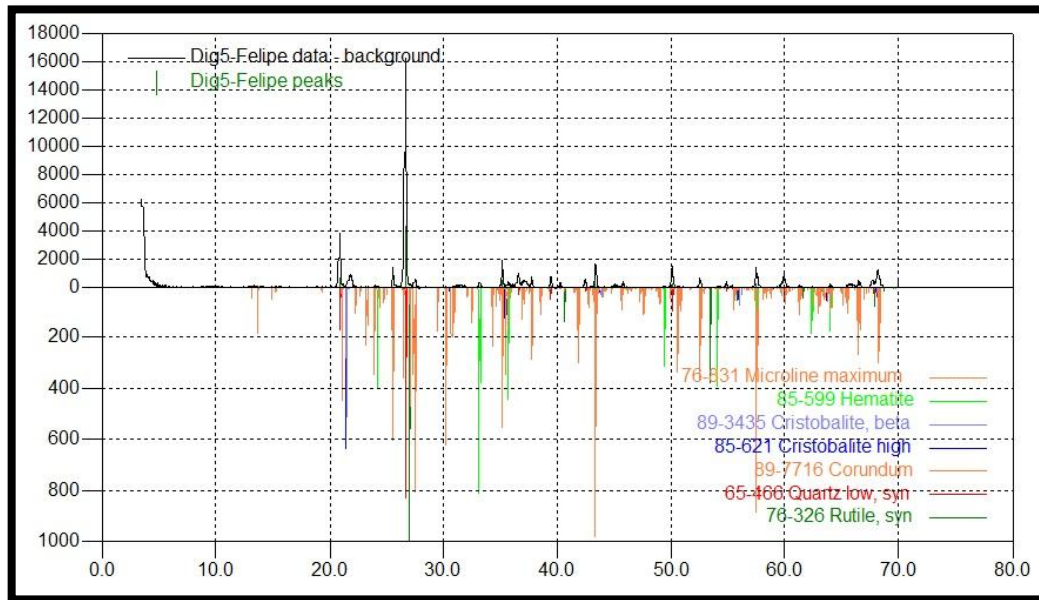
Después del tratamiento del clinker calcinado con HCl 4% + H₂O₂ 2% seguido de tratamiento con HNO₃ 2%, el perfil de difracción de rayos X reveló la presencia de las fases cristalinas: cuarzo, tarjeta PDF: 65-0466; cristobalita alfa, tarjeta PDF: 82-1235; cristobalita beta, tarjeta PDF: 82-1407; hematita, tarjeta PDF: 73-2234; microclina, tarjeta PDF: 76-830 y rutilo, tarjeta PDF: 76-326. El perfil de difracción comparativo se muestra en la **Figura 17**.

Figura 17. Análisis cualitativo del clinker calcinado tras tratamiento con HCl 4% + H₂O₂ 2% y HNO₃ 2% por difracción de rayos X de muestras policristalinas.



Tras el tratamiento **digestión 12** terminado completamente (HCl 4% + H₂O₂ 2% luego tratamiento con HNO₃ 2% y finalmente tratamiento con H₂SO₄ 2%) se identificó la presencia de las siguientes fases en la muestra: cuarzo, tarjeta PDF: 65-0466; cristobalita alta, tarjeta PDF: 85-621; cristobalita beta, tarjeta PDF: 89-3435 hematita, tarjeta PDF: 85-599; microclina, tarjeta PDF: 76-831 y rutilo, tarjeta PDF: 76-326. El perfil de difracción comparativo se muestra en la **Figura 18**.

Figura 18. Análisis cualitativo por difracción de rayos X de muestras policristalinas del clinker calcinado después del tratamiento ácido digestión 12.

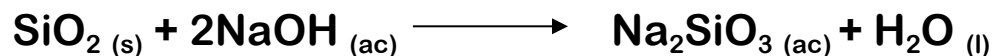


En ninguno de los 3 difractogramas analizados se mencionó la presencia de corindón, pdf: 89-7716. El material fue adicionado intencionalmente a las muestras para realizar el análisis cuantitativo de las fases presentes. Sin embargo no se pudo obtener el refinamiento total del material debido a la alta amorficidad de las muestras. El clinker utilizado contiene alto porcentaje de material amorfo debido a las altas temperaturas a las que fue sometido en el proceso de combustión espontánea en la mina de carbón y la calcinación realizada en el laboratorio.

Puede observarse que todas las fases encontradas tras el tratamiento con digestión 12 ya se habían registrado en el análisis por DRX del clinker calcinado sin tratamiento. Esto quiere decir que la lixiviación ácida realizada no eliminó totalmente ninguna de las fases cristalinas presentes en el clinker calcinado.

4.3. SOLUBILIZACIÓN DE SILICIO.

La solubilización del silicio en clinker natural se realizó según la siguiente reacción:



Después de 6 horas de reacción a 90°C y agitación constante 750 rpm se obtuvieron 15 soluciones de silicato de sodio de diferentes cualidades dadas las diferencias en el tratamiento del clinker del que provienen. En la **Figura 19** se muestran 7 de las 15 soluciones. Las soluciones se guardaron en recipientes plásticos para evitar la interacción entre las soluciones básicas obtenidas con recipientes de vidrio.

Figura 19. Diferentes soluciones de silicato de sodio obtenidas a partir de clinker natural tratado.



Evaluación del silicato de Na: Para evaluar la naturaleza de estas soluciones se realizó una medida de la densidad. Para evitar errores en la comparación de resultados obtenidos de acuerdo con la variación de la densidad reportada en la literatura según temperatura y presión atmosférica del lugar de medición se comparó la **densidad específica**. Para esto debió medirse la densidad del agua en picnómetro de 2mL.

Peso picnómetro vacío: 5,24 g

>El mismo picnómetro fue utilizado para la medición de la densidad de las 15 muestras de silicato de sodio.

Peso picnómetro + 2mL H₂O: 7,18 g

Entonces la densidad (d) viene dada por:

$$d_{H_2O} = \frac{(7,18g - 5,24g)}{2 mL}$$

$$d_{H_2O} = \mathbf{0,97 g/mL}$$

Con el aumento de la temperatura y la presión atmosférica en Bucaramanga en el momento de medición (31°C, 680mmHg) comparado con las condiciones ambiente globalmente establecidas (24°C, 760mmHG) en las que la densidad del agua debe ser **1g/mL** es correcto esperar un decrecimiento de la densidad debido a la expansión sufrida por las moléculas del líquido que se ven afectadas por un aumento de la energía cinética aportada por la temperatura ambiente que las obliga a expandir el volumen del líquido por su movimiento en el sistema y la disminución de la presión que ejerce la atmósfera terrestre sobre el líquido respecto a condiciones ambiente.

La muestra de cálculo para hallar la densidad específica de la muestra 1 se exhibe a continuación:

Primero la densidad de la solución:

$$d = \frac{(\text{peso picnómetro con muestra} - \text{peso picnómetro vacío})}{\text{volumen picnómetro}}$$

$$d = \frac{(7,79g - 5,24g)}{2mL} = \mathbf{1,27 g/mL}$$

Ahora la densidad específica; que es la relación entre la densidad de la solución y la densidad del agua.

$$d_{esp} = \frac{d}{d_{H_2O}}$$

$$d_{esp} = \frac{1,27 g/mL}{0,97g/mL} = \mathbf{1,31}$$

Los resultados para las demás muestras de silicato de sodio obtenidas se muestran en la **Tabla 12**.

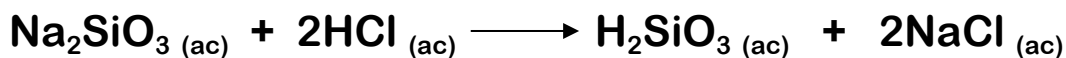
Tabla 12. Valores de densidad específica para las 15 diferentes muestras de silicato de sodio y los respectivos datos recopilados para su cálculo.

No. de muestra	Picnómetro+muestra (g)	Densidad (g/mL)	Densidad específica
1	7,79	1,27	1,31
2	7,83	1,29	1,33
3	7,79	1,28	1,32
4	7,80	1,28	1,32
5	7,79	1,28	1,32
6	7,77	1,26	1,30
7	7,78	1,30	1,34
8	7,79	1,28	1,32
9	7,81	1,29	1,33
10	7,83	1,30	1,34
11	7,83	1,30	1,34
12	7,79	1,28	1,32
13	7,85	1,30	1,34
14	7,80	1,28	1,32
15	7,79	1,27	1,31

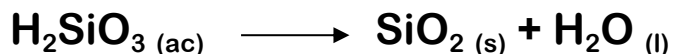
La densidad relativa de una sustancia no puede utilizarse para definir con claridad su naturaleza, sin embargo es un importante indicativo de las propiedades de una sustancia y un dato significativo para su reconocimiento reportado en todas las fichas de seguridad de las sustancias. En el caso del silicato de sodio la densidad de la solución depende básicamente de su concentración. Según la ficha de seguridad msds de HI-VALLEY CHEMICAL INC. (UTAH-USA) mostrada en el Anexo A todos los valores de densidad específica reportados en la **Tabla 12** son congruentes con el rango de densidad específica reportado para silicato de sodio comercial (1,3 - 1,5). De manera que aparte de que la única forma posible de silicio soluble en las condiciones de trabajo es el silicato de sodio, la medida de la densidad también aporta un indicativo de que las soluciones obtenidas corresponden al sustrato en cuestión.

4.4. CUANTIFICACIÓN DE SILICIO.

Se trató una solución de silicato de sodio con HCl con el fin de generar el proceso inverso de la solubilización de silicio (tratamiento alcalino) y volver a la forma estable SiO₂ que pudo ser cuantificada gravimétricamente, el procedimiento se rige según la siguiente reacción:



Se agregó exceso de HCl 37% para asegurar la neutralización de NaOH presente en la solución de silicato y generar la forma más estable de Si en medio ácido bajo las condiciones de trabajo: SiO₂, el proceso ocurre según la siguiente ecuación:



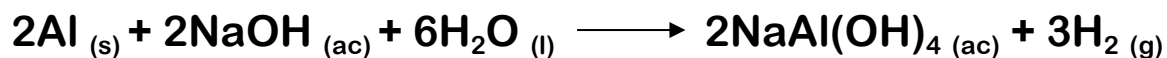
La mezcla obtenida se filtró al vacío y se obtuvo un sólido blanco que es mezcla de SiO₂ y residuos de NaCl. Se lavó el filtrado insistentemente con agua caliente con el fin de solubilizar el NaCl y eliminarlo del sistema. Se transfirió el sólido a capsula de porcelana y se llevó a 600°C para volatilizar posibles contaminantes y la materia orgánica del papel. Al final se obtuvo un sólido blanco-grisáceo que corresponde al SiO₂. Como muestra de cálculo se tomaron 10mL de la solución 12 y al final del proceso se obtuvieron 0,13g de SiO₂.

$$0,13g \text{ SiO}_2 \left(\frac{28,08g \text{ Si}}{60,08g \text{ SiO}_2} \right) = 0,06 \text{ g Si por cada 10mL sln 12.}$$

Con la obtención y cuantificación de las soluciones fuente de silicio se procedió al proceso de obtención del aluminio:

4.5. SOLUBILIZACIÓN DEL ALUMINIO.

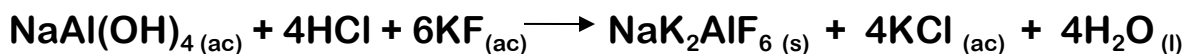
Se hizo reaccionar aluminio sólido con NaOH 3M en medio acuoso y se obtuvo aluminio en su forma soluble según la siguiente reacción:



El paso siguiente fue cuantificar el contenido de aluminio de la solución obtenida para configurar las condiciones de reacción en la síntesis alcalina hidrotérmica.

4.6. CUANTIFICACIÓN DE ALUMINIO

Para cuantificar el aluminio presente en la solución se realizó la transformación de los compuestos solubilizados en un complejo de aluminio cuantificable gravimétricamente, el proceso se realizó basado en la siguiente reacción:



El sólido obtenido se filtró y lavó con agua caliente para eliminar el NaCl y el KCl.

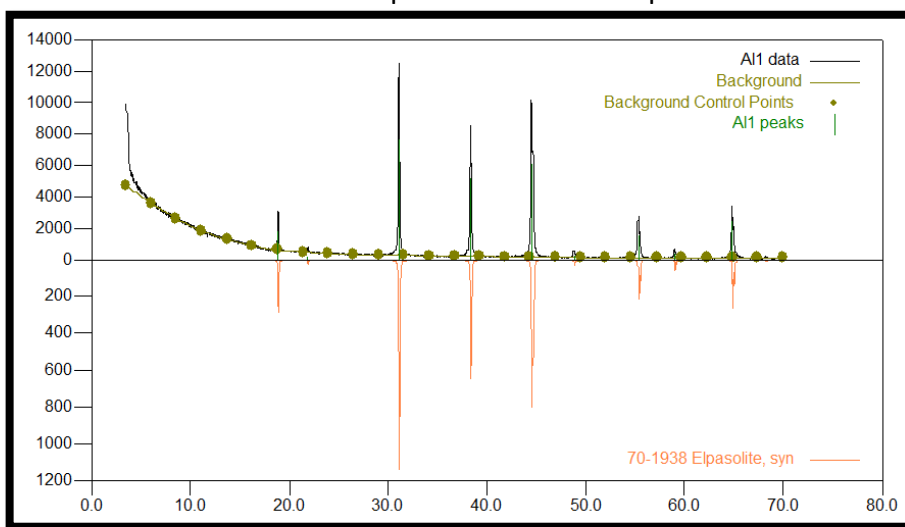
Como muestra de cálculo se realizó la cuantificación de 10mL de solución acuosa de aluminio solubilizado con 7,36mL de HCl y adición de KF hasta turbidez definida. Tras la calcinación se obtuvieron 1,38g de NaK_2AlF_6 .

$$1,38\text{g NaK}_2\text{AlF}_6 \left(\frac{26,98\text{g Al}}{242\text{g NaK}_2\text{AlF}_6} \right) = 0,154\text{g Al en 10mL de solución}$$

$$\frac{0,154\text{g Al}}{10\text{mL}} \left(\frac{1000\text{mg}}{1\text{g}} \right) \left(\frac{1000\text{mL}}{1\text{L}} \right) = 15385,29 \text{ ppm Al}$$

Para asegurarse de que el sólido cuantificado correspondiese a NaK_2AlF_6 (de nombre común elpasolita) se le realizó un análisis por difracción de rayos X de muestras policristalinas. Un análisis de los resultados mediante el software Crystallographica SearchMatch que el sólido obtenido si corresponde a la elpasolita. La **Figura 20** muestra la asignación de las fases.

Figura 20. Perfil DRX cualitativo de la elpasolita sintetizada para cuantificación de Al.



4.7. SÍNTESIS ALCALINA HIDROTÉRMICA:

Se realizó la mezcla de las soluciones obtenidas y cuantificadas de Si y Al en autoclave de teflón asegurando la relación Si:Al 1:1

Muestra de cálculo para 15mL de solución silicato de sodio:

$$15\text{mL sln Na}_2\text{SiO}_3 \left(\frac{0,13\text{g SiO}_2}{10\text{mL sln Na}_2\text{SiO}_3} \right) \left(\frac{1\text{mol SiO}_2}{60\text{g SiO}_2} \right) \left(\frac{1\text{mol Si}}{1\text{mol SiO}_2} \right) \left(\frac{1\text{mol Al}}{1\text{mol Si}} \right) \\ \left(\frac{1\text{mol NaAl(OH)}_4}{1\text{mol Al}} \right) \left(\frac{117,981\text{g}}{1\text{mol NaAl(OH)}_4} \right) \left(\frac{1000\text{mg}}{1\text{g}} \right) \left(\frac{1000\text{mL sln Al}}{15385,29\text{mg Al}} \right) \\ = \quad \quad \quad \mathbf{24,922\text{ mL sln Al}}$$

Se varió el tiempo de envejecimiento de los productos a 3h, 6h, 9h y 12h. Los productos fueron marcados como IFZ1, IFZ2, IFZ3 e IFZ4 respectivamente. La **Figura 21** muestra la zeolita IFZ1. La caracterización de las zeolitas obtenidas se hizo mediante difracción de rayos X de muestras policristalinas.

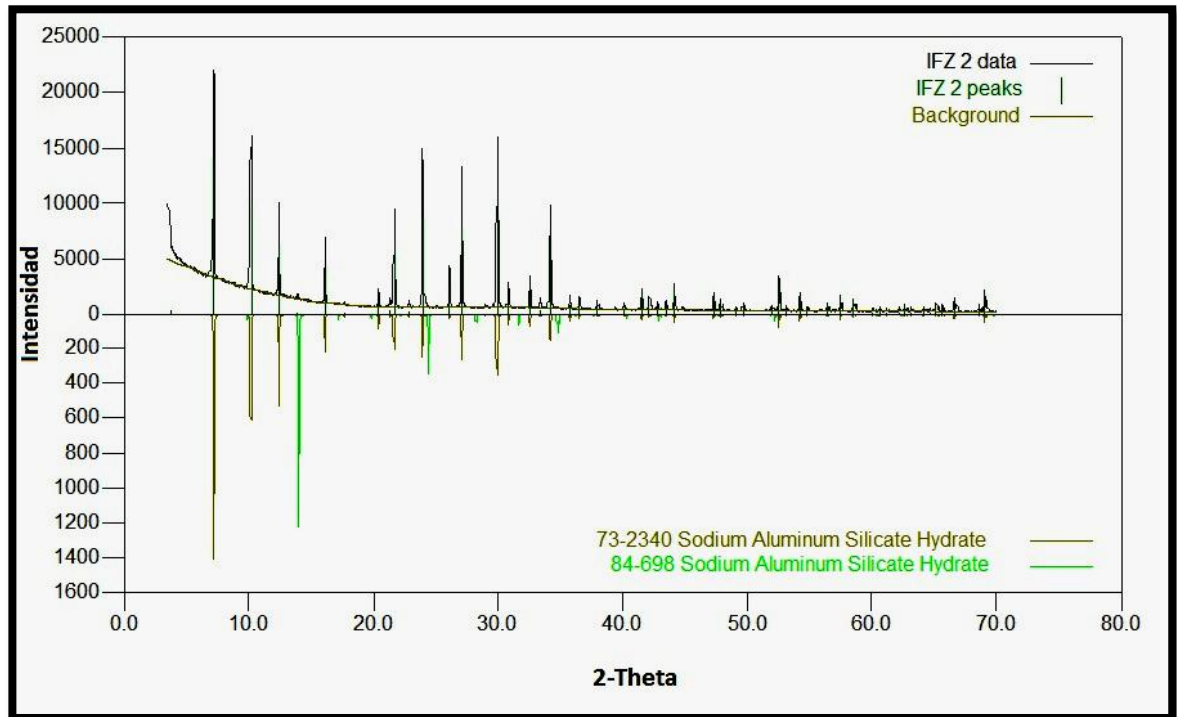
Figura 21. Zeolita IFZ1.



Se realizó un análisis cualitativo de los 4 perfiles obtenidos IFZ1, IFZ2, IFZ3 e IFZ4 mediante el software Crystallographica SearchMatch V. 2,0,3,1 de Oxford Cryosystems. El cuadro

comparativo de los perfiles obtenidos con las fases halladas de IFZ2 se muestra en la **Figura 22**.

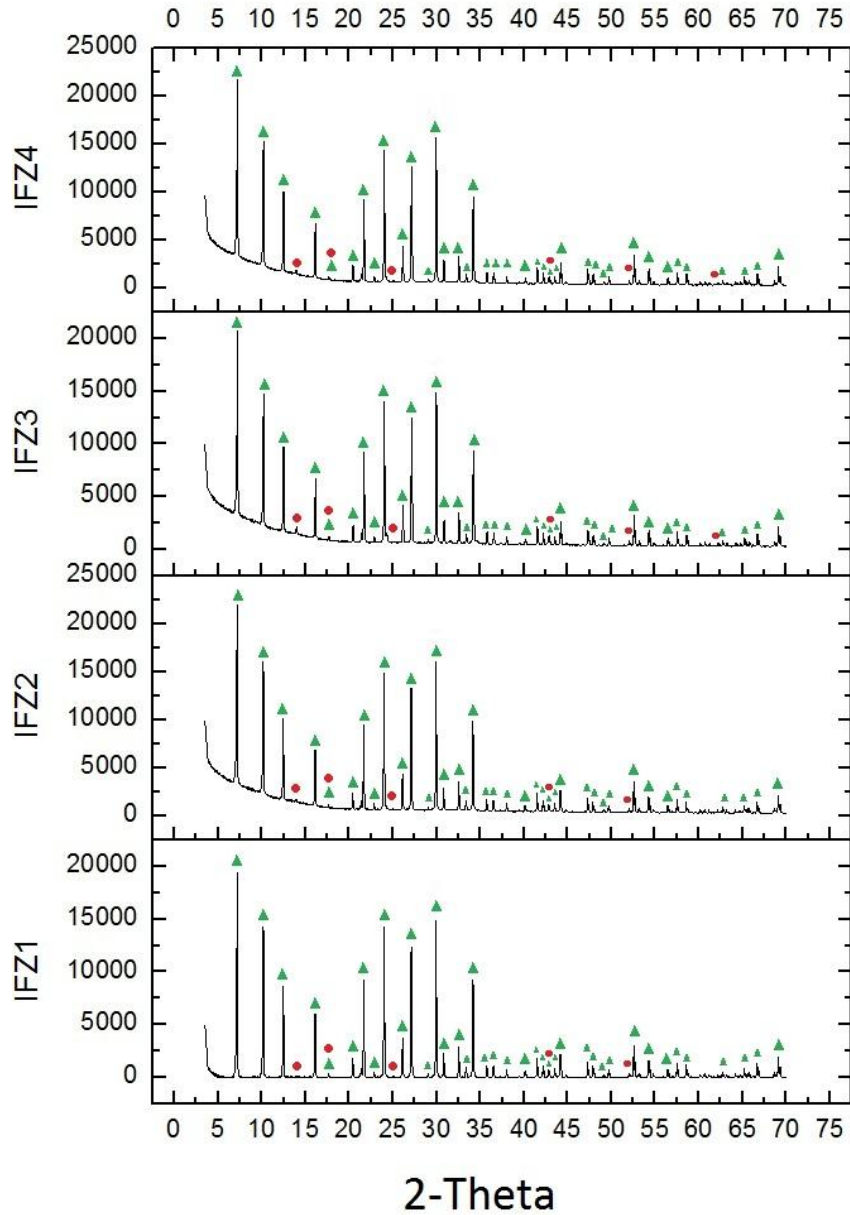
Figura 22: Perfil comparativo de las fases encontradas en IFZ2. El perfil ubicado en la parte superior de la imagen corresponde al experimental. En la parte inferior; las reflexiones de color marrón corresponden al perfil teórico de zeolita LTA y las reflexiones verdes al perfil teórico de zeolita zk-14.



En todas las muestras de zeolitas se encontraron las fases zeolita LTA ($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$) con tarjeta PDF: 73-2340 y la zeolita ZK-14 ($\text{Na}_{3,68}\text{Al}_{3,68}\text{Si}_{8,4}\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$) tarjeta PDF: 84-698. La **Figura 23** contiene la información de los 4 perfiles obtenidos con la debida asignación de las reflexiones presentes en los perfiles. Las reflexiones correspondientes a la zeolita LTA se encuentran marcadas con un triángulo verde y las correspondientes a zeolita ZK-14 con una circunferencia roja.

Figura 23. Perfiles de DRX para los 4 materiales zeolíticos sintetizados. De abajo hacia arriba cada perfil corresponde: tiempo de envejecimiento 3h, 6h, 9h y 12h respectivamente.

▲ = Reflexiones correspondientes a zeolita LTA. ● = Reflexiones correspondientes a zeolita ZK-14.



La información de los materiales hallados se encuentra resumida en la **Tabla 13**. Esta fue obtenida de las cartas cristalográficas provistas como anexo B.

Tabla 13. Información de las fases cristalinas encontradas en los 4 materiales zeolíticos obtenidos.

Nombre	Zeolita LTA	Zeolita ZK-14
Fórmula	$\text{Na}_{12} \text{Al}_{12} \text{Si}_{12} \text{O}_{48} (\text{H}_2 \text{O})_{27}$	$\text{Na}_{3.68} \text{Al}_{3.6} \text{Si}_{8.4} \text{O}_{24} (\text{H}_2 \text{O})$
PDF No.	73-2340	84-698
Sistema	Cúbico	Cúbico
a:	24,61	8,43
Z:	8	1
Grupo Espacial	Fm-3c	P-43m

Del análisis de los resultados obtenidos por DRX cabe resaltar varios aspectos: En primer lugar que la síntesis alcalina hidrotérmica a partir de clinker natural y aluminio post consumo es efectiva para generar zeolita LTA si se asegura una relación Si:Al en la adición de los reactivos de 1:1. Esto puede verificarse en la lista comparativa de los picos teóricos y experimentales reportada por el *software* SearchMatch que se adjunta como Anexo C a este documento.

Además, al revisar en la **Figura 23** puede verse que el pico más intenso correspondiente a la zeolita LTA tiene mayor intensidad que el pico más intenso generado por la zeolita ZK-14, esto quiere decir que la zeolita LTA se encuentra en mayor proporción en la muestra que la zeolita ZK-14, que puede ser considerada como una traza de impureza.

Análisis de tamaño del cristalito: El tratamiento de los datos obtenidos por DRX se realizó mediante el *software* Powder X para calcular el FWHM o ancho máximo a la altura media de cada pico. No se observan diferencias marcadas entre los valores promedio de FWHM para cada zeolita con diferentes tiempos de maduración, la **Tabla 14** muestra los valores para las 4 zeolitas obtenidas. El cálculo del tamaño promedio del cristalito para la fase de zeolita LTA se realizó mediante el ajuste del perfil completo con la ayuda del *software* Topas, utilizando los parámetros cristalográficos de la tarjeta PDF: 73-2340. El ajuste del perfil se realizó mediante el método de parámetros fundamentales para evitar el uso de la función instrumental. Los valores calculados de tamaño del cristalito se muestran en la **Tabla 15**.

Tabla 14. Índice FWHM promedio para las zeolitas obtenidas.

Zeolita	FWHM
IFZ1	0,3352
IFZ2	0,3219
IFZ3	0,3212
IFZ4	0,3349

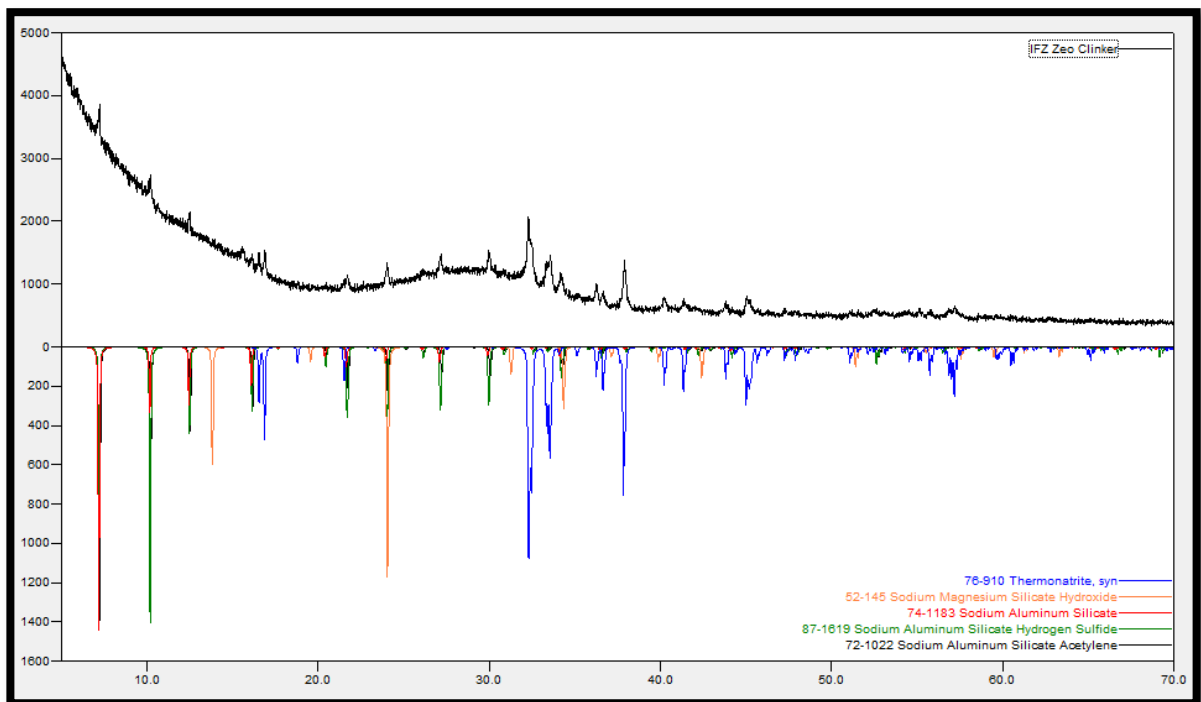
Tabla 15. Tamaño del cristalito de las zeolitas obtenidas calculado mediante *software* Topas.

Zeolita	Tamaño del cristalito [nm]
IFZ1	288,2
IFZ2	266,8
IFZ3	259,8
IFZ4	287,8

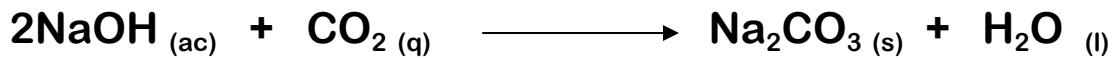
No se observan cambios significativos en el tamaño calculado del cristalito de los materiales obtenidos según variaciones en el tiempo de envejecimiento. Se deduce que a tiempo de envejecimiento igual a 3 horas se obtiene una distribución uniforme del tamaño de los cristalitos obtenidos.

Formación de zeolita a partir de clinker sin tratamiento: Se realizó el procedimiento exacto de síntesis alcalina hidrotérmica pero no se realizó purificación previa al clinker natural. El material obtenido fue caracterizado por difracción de rayos X de muestras policristalinas y los resultados se muestran en la **Figura 24**.

Figura 24. Perfil cualitativo por DRX del material zeolítico sintetizado a partir de clinker sin tratamiento.



Como puede observarse en la **Figura 24** el perfil del material no tiene un línea base clara, presenta picos amplios y sin definir, lo que manifiesta baja cristalinidad y la presencia de material amorfo. Se encontraron 4 diferentes zeolitas en proceso de formación: zeolita LTA ($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} (\text{C}_2\text{H}_2)_6$) con tarjeta PDF: 72-1022; zeolita LTA ($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} (\text{H}_2\text{S})_{12}$) con tarjeta PDF: 87-1619; zeolita LTA ($\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}$) con tarjeta PDF: 74-1183; sodalita ($\text{Na}_8\text{Mg}_3\text{Si}_9\text{O}_{24} (\text{OH})_2$) con tarjeta PDF: 52-145 y una fase de termonatrita con tarjeta PDF: 76-910 que es carbonato de sodio. La carbonatación del material ocurre debido a la interacción entre el exceso de base que existe en la mezcla y el dióxido de carbono del aire según la siguiente reacción:



De la comparación del perfil de zeolita sintetizada a partir de clinker sin tratamiento (**Figura 24**) con los perfiles mostrados en la **Figura 23** se dedujo la importancia de la purificación del material de partida, al utilizar clinker con mayor contenido de impurezas no es posible asegurar la relación Si:Al 1:1; debido a esto se presenta la formación de diferentes fases cristalinas y como no se utilizan los reactivos contenidos en el gel de formación en relación exacta se produce un exceso de NaOH en solución que ocasiona la carbonatación del material.

5. CONCLUSIONES.

Se logró concentrar el SiO_2 del clinker natural de El Cerrejón a través de lixiviación ácida. Esto se demostró mediante los análisis de absorción atómica y fluorescencia de rayos X. Mediante el análisis por absorción atómica se estableció que la secuencia de digestiones ácidas que da lugar al clinker tratado con menor porcentaje de impurezas es la secuencia correspondiente a la digestión 12 (HCl 4% + H_2O_2 2% seguido de HNO_3 2% y finalmente H_2SO_4 2%.)

Se logró solubilizar el silicio contenido en el clinker natural como solución de silicato de sodio mediante tratamiento alcalino. De igual manera el aluminio contenido en las anillas de aluminio post-consumo pudo solubilizarse mediante reacción con NaOH dando una solución acuosa de oxohidróxidos de aluminio.

Mediante síntesis alcalina hidrotérmica se obtuvo zeolita LTA con trazas de zeolita ZK-14 a partir de clinker natural de El Cerrejón y aluminio post-consumo.

Variaciones en el tiempo de envejecimiento de la síntesis de zeolitas no tiene incidencia significativa en el tamaño del cristalito.

La utilización de clinker natural sin tratamiento purificador para síntesis alcalina hidrotérmica da lugar a la formación de varios materiales zeolíticos de diferentes características, la presencia de impurezas en el material de partida no permite controlar correctamente la formación del producto deseado.

6. PUBLICACIONES.

Los resultados adquiridos en esta investigación fueron presentados en el VIII Congreso Internacional de Química e Ingeniería Química QUIMICUBA 2012 en la modalidad presentación oral. El congreso fue realizado en La Habana entre el 9 y 12 de Octubre de 2012. El certificado de participación se encuentra en el anexo E.

7. RECOMENDACIONES.

- Utilizar el material zeolítico obtenido para efectuar pruebas de aplicabilidad de zeolita LTA como agente suavizador de aguas de desecho.
- Realizar análisis de interés catalítico de los productos zeolíticos como análisis textural y construcción de las isotermas de adsorción.
- Realizar estudios complementarios de síntesis de otras zeolitas con aplicaciones catalíticas a partir de clinker natural.
- Realizar tratamientos de amorfización del clinker natural para obtener mejores resultados en la extracción de sus contaminantes.

8. BIBLIOGRAFIA.

- BARRER, R.M., BAYNHAM, J.W., BULTITRIDE, F.W. Y MEIER, W.M.; "Hydrothermal chemistry of the silicates. Part. VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates and of some gallium and germanium analogues", J. Chem. Soc. Edición 195 . 1959.
- BARWICK, V. Preparation of calibration curves. A guide to best practice. Department of Trade and Industry. National Measurement System Valid Analytical Measurement Programme. 2003.
- BERNAL, J.P. RAILSBACK, L. Introducción a la tabla periódica de los elementos y sus iones para ciencias de la tierra. Revista mexicana de ciencias geológicas. V. 25. Núm. 2. P.p.: 236-246. 2008.
- COUTANCEAU, C. DA SILVA, J. ALVAREZ, M. F. Dealumination of zeolites. Part VII. Influence of the acid treatment of z HBEA zeolite on the framework composition and on the porosity. Journal de chimie physique. Vol 94. P.p.: 765-781. 1997.
- DYER, Alan. An introduction to zeolite molecular sieves. Manchester: John Wiley and Sons, 1988; 1-14.
- GILLESPIE. HUMPHREYS. BRAID. ROBINSON. QUÍMICA. Editorial Allyn and Bacon Inc. Newton, Massachusetts. 1990. P.p.: 976-980.

- GOMEZ, J. Síntesis, caracterización y aplicaciones Catalíticas de zeolitas básicas. Trabajo Doctoral en Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. España 2001.
- GRASES, F. COSTA, A. SOHNEL, O. Cristalización en disolución: conceptos básicos. Editorial Reverté S.A. Barcelona. 2000. P.p: 1-5.
- HONGHONG, Y. HUA, D. XIAOLONG, T. Adsorption equilibrium and kinetics for SO₂, NO, CO₂ on zeolites FAU and LTA. Journal of Hazardous Materials. Vol. 203-204. 2012. P.p.: 111-117.
- INADA, M.; EGUCHI, Y.; ENOMOTO, N.; HOJO, J. Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica–alumina composition. Fuel 2005; Ed. 84. P.p.: 299-304.
- JENKINS, R. SNYDER, R. Introduction to X Ray Powder Diffraction. Ed. John Wiley & sons. USA. 1996. P.p.: 47-49.
- KARGE, G. WEITKAMP, J. MOLECULAR SIEVES. Science and technology. Vol 3. Post-synthesis modification I. Editorial Springer. Berlín. 2002. P.p: 204.
- LAING, M. Una Introducción a la Cobertura, Potencial y Aplicaciones del Análisis Por Rayos-X. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México 1997.
- LOBO, R. Handbook of zeolite science and technology. Chapter 3. University of Delaware, Newark. 2003
- LYMAN, R.; VOLKMER, J. Pyrophoricity (spontaneous combustion) of powder river basin coals– considerations for coalbed methane development. Coal report cr 01-1 of wyoming state geological survey. 2001;1-3.
- MAESEN, T. MARCUS, B. Introduction to Zeolite Science and Practice, 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2001, Vol. 137.
- MARCUS, B.K. CORMIER, W.E. *Going green with zeolites*, Chemical Engineering Progress. Ed. 47. (1999).
- MARTINEZ, M. MARQUEZ, G. ALEJANDRE, F. DEL RIO, J. HURTADO, A. Geochemical study of products associated with spontaneous oxidation of coal in the Cerro Pelado Formation, Venezuela. Journal of South American Earth Sciences. Ed 27.

2009.

P.p:

211-218.

- MILTON, R. M. United States Patent No.: 2-882-2430. 1959
- OMAÑA, A. ROZO. L. Aprovechamiento de las cenizas volantes obtenidas de la combustión del carbón para la síntesis de zeolitas tipo faujasita. UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER. Trabajo de grado. P.p.: 14-45. 2012.
- PARRA, Katerine. SÍNTESIS DE ZEOLITA TIPO LTA A PARTIR DE DIATOMITA. CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN EN LA REMEDIACIÓN DE EFLUENTES INDUSTRIALES. UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER. Trabajo de grado. 2011. P.p: 1-5
- PAYRA, P. DUTTA, P. Handbook of zeolite science and technology. Chapter 1 The Ohio State University, Columbus, Ohio, U.S.A. 2003.
- QUINTERO, J. CANDELA, S. RIOS, C. Spontaneous combustion of the Upper Paleocene Cerrejón Formation coal and generation of clinker in La Guajira Peninsula (Caribbean region of Colombia). International Journal of Coal Geology. Ed 80. Elsevier. P.p: 196-210. 2009.
- RANGSRIWATANANON, K. CHAISENA, A. THONGKASAM. Thermal and acid treatment on natural raw diatomite influencing in synthesis of sodium zeolites. Journal of Porous Materials. School of chemistry. Suranaree University of technology. Thailand. 2007.
- RÍOS, C. WILLIAMS, C. Synthesis of zeolitic materials from natural clinker: A new alternative for recycling coal combustion by-products. Journal FUEL. Ed. 87. P.p: 2482-2492. 2008.
- SANDOVAL, Monica Viviana. Estudio del proceso de zeolitización del clinker natural del Cerrejón, Guajira. UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER. Trabajo de grado. 2008. p.p: 1-11. 21.
- SHERRY, H. Handbook of zeolite science and technology. Chapter 21: Ionic exchange. University of New Mexico. 2003.
- SHIH, W.; CHANG, H. Conversion of fly ash into zeolites for ion-exchange applications. Mater. Lett. 1996;28:263-268.
- SKOOG, D. HOLLER, F. NIEMAN, T. PRINCIPIOS DE ANALISIS INSTRUMENTAL. Quinta edición. Editorial Mc Graw Hill. 2001. P.p: 219-241.

- STEENBRUGGEN, G.; HOLLMAN, G. The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products. *Geochem.: Explor. Environ., Anal. Ed.* 62.1998;P.p.:305-309.
- SZOSTAK, R. Studies in surface science and catalysis – Introduction to zeolite science and practice. Volumen 58. 1991. P.p: 153-199.
- WEITKAMP, J. XEOLITES AND CATALYSIS. *Solid states ionics.* Vol 31. 2000. P.p.: 175-188.
- WILD, A. Condiciones del suelo y desarrollo de las plantas según Russell. Editorial Longman Group UK. Ed. 11. 1992. P.p: 231-232.
- ZEODET (Association of detergent zeolite producers). “Zeolites for detergents – As nature intended”. European Chemistry Council. Brusellas. 2000.

SOFTWARE

- Crystallographica SearchMatch V. 2,0,3,1. OXFORD CRYOSYSTEMS. Oxfordshire. Reino Unido.
- Powder x-ray Data Analysis System. CHENG DONG. Institute of Physics, Academy of science. Beijing. China.
- Topas-Academic V. 5. Coelho Software. Brisbane, Australia.

9. ANEXOS.

ANEXO A: Ficha de seguridad de silicato de sodio comercial.



MSDS MATERIAL SAFETY DATA SHEET

HI-VALLEY CHEMICAL INC. \ LAB SUPPLY
• 1134 WEST 850 NORTH CENTERVILLE, UTAH 84014 •
(801) 295-9591 • www.hvchemical.com

SODIUM SILICATE

1. === Product Identification ===

Synonyms: Water Glass; Soluble Glass; Silicate of Soda; Egg Preserver

CAS No.: Not applicable to mixtures.

Molecular Weight: Not applicable to mixtures.

Chemical Formula: Na₂O(SiO₂)_x.(H₂O)_x

2. === Composition/Information on Ingredients ===

Ingredient	CAS No	Percent	Hazardous
Sodium Silicate	1344-09-8	35 - 40%	Yes
Water	7732-18-5	60 - 65%	No

3. === Hazards Identification ===

Emergency Overview

WARNING! HARMFUL IF SWALLOWED OR INHALED. CAUSES SEVERE IRRITATION TO EYES, SKIN AND RESPIRATORY TRACT.

Health Rating: 1 - Slight

Flammability Rating: 0 - None

Reactivity Rating: 0 - None

Contact Rating: 2 - Moderate

Lab Protective Equip: GOGGLES; LAB COAT
Storage Color Code: Orange (General Storage)

Potential Health Effects

Diluted solutions of sodium silicate are strong alkaline irritants. The solid sodium silicate is corrosive. Exposure to alkaline corrosives may result in severe burns depending on the concentration and duration of exposure. Sodium silicate is a type of amorphous silica and does not cause pulmonary silicosis.

Inhalation:

A strong alkaline irritant. Inhalation can cause severe irritation of mucous membranes and upper respiratory tract. Symptoms may include burning sensation, coughing, wheezing, laryngitis, shortness of breath, headache, nausea and vomiting. High concentrations may cause lung damage.

Ingestion:

A strong alkaline irritant. Causes irritation to the gastrointestinal tract. Symptoms may include nausea, vomiting and diarrhea. Solid sodium silicate: Alkaline corrosive ingestion may produce burns to the lips, tongue, oral mucosa, upper airway, esophagus and occasionally stomach.

Skin Contact:

A strong alkaline irritant. Causes severe irritation. Symptoms include redness, itching and pain. Dries to form a glass film which can cut skin. Solid sodium silicate: Dermal contact with alkaline corrosives may produce pain, redness, severe irritation or full thickness burns.

Eye Contact:

A strong alkaline irritant. Alkaline eye exposures produce severe irritation with effects similar to those of dilute caustics. Inflammation or burns with possible damage to the eye tissues can occur together with tearing and considerable pain.

Chronic Exposure:

No information found.

Aggravation of Pre-existing Conditions:

Persons with pre-existing skin disorders or impaired respiratory function may be more susceptible to the effects of the substance.

4. === First Aid Measures ===

Inhalation:

Remove to fresh air. If not breathing, give artificial respiration. If breathing is difficult, give oxygen. Get medical attention.

Ingestion:

If swallowed, DO NOT INDUCE VOMITING. Give large quantities of water. Never give anything by mouth to an unconscious person. Get medical attention immediately.

Skin Contact:

Immediately flush skin with plenty of water for at least 15 minutes. Remove contaminated clothing and shoes. Get medical attention. Wash clothing before reuse. Thoroughly clean shoes before reuse.

Eye Contact:

Immediately flush eyes with plenty of water for at least 15 minutes, lifting lower and upper eyelids occasionally. Get medical attention immediately

5. === Fire Fighting Measures ===

Fire:

Not considered to be a fire hazard.

Explosion:

Not considered to be an explosion hazard.

Fire Extinguishing Media:

Use any means suitable for extinguishing surrounding fire.

Special Information:

In the event of a fire, wear full protective clothing and NIOSH-approved self-contained breathing apparatus with full facepiece operated in the pressure demand or other positive pressure mode.

6. === Accidental Release Measures ===

Caution! Floor and other surfaces may be slippery. Ventilate area of leak or spill. Wear appropriate personal protective equipment as specified in Section 8. Contain and recover liquid when possible. Collect liquid in an appropriate container or absorb with an inert material (e. g., vermiculite, dry sand, earth), and place in a chemical waste container. Do not use combustible materials, such as saw dust. Do not flush to sewer!

7. === Handling and Storage ===

Keep in a tightly closed container, stored in a cool, dry, ventilated area. Protect against physical damage. Isolate from incompatible substances. Containers of this material may be hazardous when empty since they retain product residues (vapors, liquid); observe all warnings and precautions listed for the product.

8. === Exposure Controls/Personal Protection ===

Airborne Exposure Limits:

Amorphous Silica, including natural diatomaceous earth:

- OSHA Permissible Exposure Limit (PEL):

(80 mg/m³) / (% SiO₂) (TWA).

- ACGIH Threshold Limit Value (TLV):

10 mg/m³ (TWA) inhalable particulate;

3 mg/m³ (TWA) respirable particulate.

Ventilation System:

A system of local and/or general exhaust is recommended to keep employee exposures below the Airborne Exposure Limits. Local exhaust ventilation is generally preferred because it can control the emissions of the contaminant at its source, preventing dispersion of it into the general work area. Please refer to the ACGIH document, *Industrial Ventilation, A Manual of Recommended Practices*, most recent edition, for details.

Personal Respirators (NIOSH Approved):

If the exposure limit is exceeded, a half-face dust/mist respirator may be worn for up to ten times the exposure limit or the maximum use concentration specified by the appropriate regulatory agency or respirator supplier, whichever is lowest. A full-face piece dust/mist respirator may be worn up to 50 times the exposure limit, or the maximum use concentration specified by the appropriate regulatory agency, or respirator supplier, whichever is lowest. For emergencies or instances where the exposure levels are not known, use a full-

facepiece positive-pressure, air-supplied respirator. WARNING: Air-purifying respirators do not protect workers in oxygen-deficient atmospheres.

Skin Protection:

Wear impervious protective clothing, including boots, gloves, lab coat, apron or coveralls, as appropriate, to prevent skin contact.

Eye Protection:

Use chemical safety goggles and/or a full face shield where splashing is possible. Maintain eye wash fountain and quick-drench facilities in work area.

9. === Physical/Chemical Properties ===

Appearance:

Clear to cloudy, viscous liquid.

Odor:

Odorless.

Solubility:

Complete (100%)

Specific Gravity:

1.3 - 1.5

pH:

11 - 12.5

% Volatiles by volume @ 21C (70F):

ca. 70

Boiling Point:

102C (216F)

Melting Point:

No information found.

Vapor Density (Air=1):

Not applicable.

Vapor Pressure (mm Hg):

18 @ 20C (68F)

Evaporation Rate (BuAc=1):

No information found.

10. === Stability and Reactivity Data ===

Stability:

Stable under ordinary conditions of use and storage.

Hazardous Decomposition Products:

No information found.

Hazardous Polymerization:

Will not occur.

Incompatibilities:

Fluorine, mineral acids, organic acids, organic materials. May produce hydrogen gas on prolonged contact with metals. Gels when mixed with acids.

Conditions to Avoid:

Incompatibles.

11. === Toxicological Information ===

No LD50/LC50 information found relating to normal routes of occupational exposure.

-----\Cancer Lists\-----

---NTP Carcinogen---

Ingredient	Known	Anticipated	IARC Category
Sodium Silicate (1344-09-8)	No	No	None
Water (7732-18-5)	No	No	None

12. === Ecological Information ===

Environmental Fate:
No information found.
Environmental Toxicity:
No information found.

13. === Disposal Considerations ===

Whatever cannot be saved for recovery or recycling should be managed in an appropriate and approved waste disposal facility. Processing, use or contamination of this product may change the waste management options. State and local disposal regulations may differ from federal disposal regulations. Dispose of container and unused contents in accordance with federal, state and local requirements.

ANEXO B: Cartas cristalográficas de las fases encontradas en las zeolitas sintetizadas.

Carta 1:

Card Information

Names: Sodium Aluminum Silicate Hydrate
Zeolite LTA, syn
Formula: Na₁₂ Al₁₂ Si₁₂ O₄₈ (H₂ O)₂₇
PDF Number: 73-2340
Quality: calculated
Subfiles: inorganic COR FIZ ZEO

Cell and Symmetry Information

System: cubic **Space Group:** Fm-3c (no. 226)
a: 24.61000
Density (Dx): 1.511 **Z:** 8

Instrument Information

Wavelength: 0

Comments and Additional Information

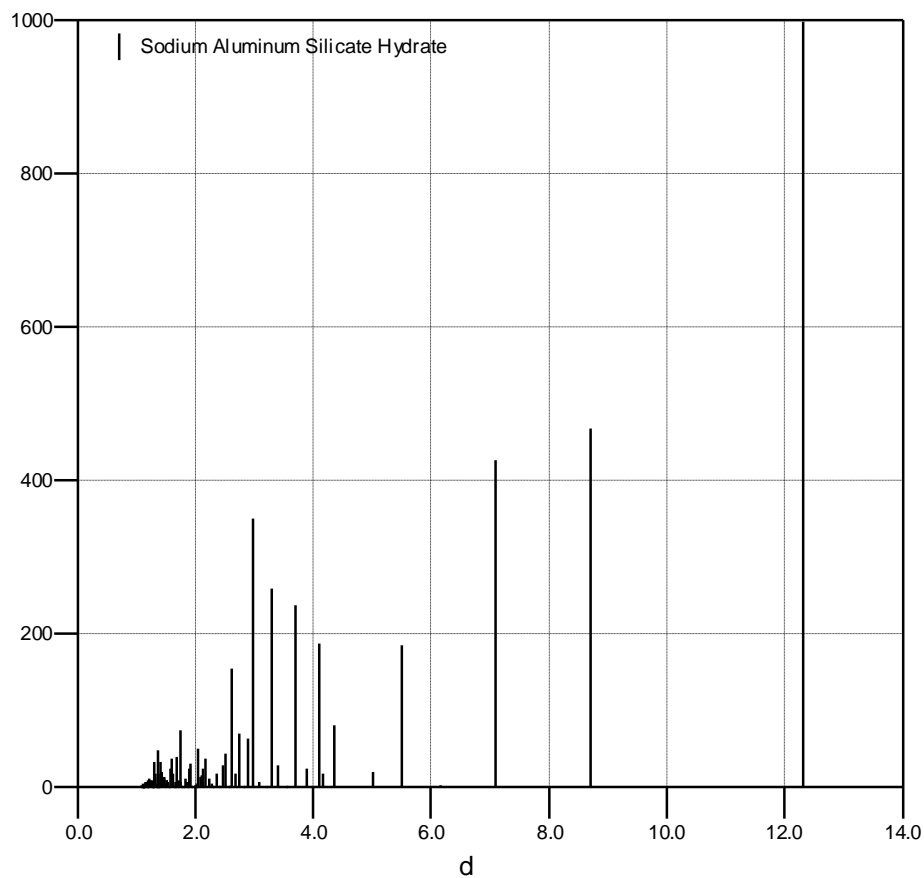
ICSD Number: 024901
RM ATOM H 1 +1 432.00 Atoms not located in unit cell.
Temperature factor: ATF
TT Calcul. formula slightly deviates from input.
TT Charge sum slightly deviates from zero.
TT Calc. density unusual but tolerable.
TT At least one TF implausible.
Source: Sample from Mobil Res. & Dev. Corp.
Pattern: See PDF 00-039-0222.
RM All partly occupied sites were refined as H₂O.
TI The crystal structure of hydrated Na N: A detailed refinement of a pseudosymmetric zeolite

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
Structure: Gramlich, V., Meier, W.M. *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **133** 134 (1971)

Peak Data

Intensity 73-2340 (Sodium Aluminum Silicate Hydrate)



PeakList

h	k	l	d	I
2	0	0	12.305	999
2	2	0	8.7009	468
2	2	2	7.1043	427
4	0	0	6.1525	3
4	2	0	5.5030	185
4	2	2	5.0235	20
4	4	0	4.3505	82
5	3	1	4.1599	19
6	0	0	4.1017	189
6	2	0	3.8912	24
6	2	2	3.7101	237
4	4	4	3.5522	1
6	4	0	3.4128	30
6	4	2	3.2887	260
7	3	1	3.2039	1
8	0	0	3.0763	7
6	4	4	2.9844	352
6	6	0	2.9003	64
6	6	2	2.8230	1

8	4	0	2.7515	71
8	4	2	2.6852	18
6	6	4	2.6234	155
9	3	1	2.5798	2
8	4	4	2.5117	45
10	0	0	2.4610	29
10	2	0	2.4132	2
10	2	2	2.3681	18
9	5	3	2.2949	1
10	4	0	2.2850	5
10	4	2	2.2466	13
8	8	0	2.1752	37
10	4	4	2.1420	26
10	6	0	2.1103	16
10	6	2	2.0799	14
12	0	0	2.0508	50
11	5	1	2.0298	1
12	2	0	2.0229	5
10	6	4	1.9961	3
9	7	5	1.9767	1
12	4	0	1.9456	1
8	8	6	1.9217	31
10	8	2	1.8987	26
10	6	6	1.8765	1
12	4	4	1.8550	8
10	8	4	1.8343	12
12	6	2	1.8143	1
8	8	8	1.7761	2
14	0	0	1.7579	7
10	10	0	1.7402	75
10	10	2	1.7230	10
12	8	0	1.7064	2
12	8	2	1.6902	41
14	4	2	1.6745	8
13	7	1	1.6630	1
12	8	4	1.6443	2
10	8	8	1.6298	19
14	6	0	1.6157	4
10	10	6	1.6020	37
12	10	0	1.5755	24
12	10	2	1.5627	2
15	5	1	1.5534	1
16	0	0	1.5381	8
14	8	0	1.5263	9
10	10	8	1.5146	10
14	6	6	1.5033	1
16	4	0	1.4922	6
14	8	4	1.4813	14
12	10	6	1.4707	11
12	12	0	1.4502	8
16	6	0	1.4402	6
14	8	6	1.4304	20
10	10	10	1.4209	18
12	12	4	1.4115	3

16	6	4	1.4023	33
14	10	4	1.3933	1
17	5	1	1.3866	1
16	8	0	1.3757	1
16	8	2	1.3672	12
16	6	6	1.3589	49
18	2	2	1.3506	2
16	8	4	1.3426	2
18	4	0	1.3347	5
12	10	10	1.3269	19
12	12	8	1.3117	1
18	4	4	1.3043	10
16	10	2	1.2971	33
18	6	2	1.2899	4
19	3	1	1.2777	1
16	10	4	1.2760	1
14	12	6	1.2692	3
17	9	3	1.2641	1
16	8	8	1.2559	9
18	8	0	1.2494	9
16	10	6	1.2430	4
18	6	6	1.2367	6
20	0	0	1.2305	7
16	12	2	1.2244	11
20	2	2	1.2184	5
20	4	0	1.2066	1
20	4	2	1.2009	2
18	10	0	1.1952	4
18	10	2	1.1896	10
20	4	4	1.1840	2
20	6	0	1.1786	6
20	6	2	1.1732	7
18	8	8	1.1576	7
16	10	10	1.1525	6
18	10	6	1.1474	4
20	8	0	1.1425	1
20	8	2	1.1376	1
18	12	2	1.1328	1
21	5	3	1.1292	1
20	8	4	1.1233	1
22	0	0	1.1186	5
22	2	0	1.1140	1
19	11	3	1.1106	1
22	2	2	1.1095	1
20	10	0	1.1006	3
20	10	2	1.0962	1
19	11	5	1.0930	1

CARTA 2:

Card Information

Names:

Sodium Aluminum Silicate Hydrate
Zeolite ZK-14, syn

Formula: Na_{3.68} Al_{3.6} Si_{8.4} O₂₄ (H₂ O)
PDF Number: 84-698
Quality: calculated
Subfiles: inorganic COR FIZ ZEO

Cell and Symmetry Information

System: cubic **Space Group:** P-43m (no. 215)
a: 8.93000
Density (Dx): 1.918 **Z:** 1

Instrument Information

Wavelength: 0

Comments and Additional Information

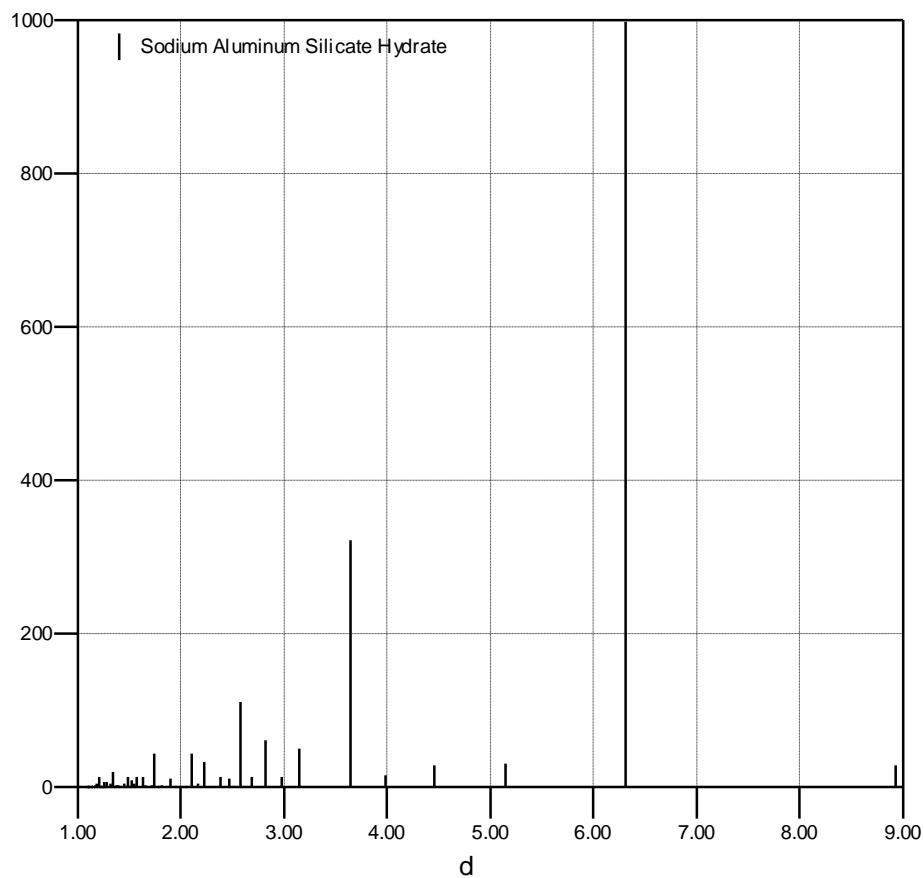
ICSD Number: 201587
RM ATOM H 1 +1 1.98 Atoms not located in unit cell.
Temperature: REM TEM 450 C.
TT Charge sum slightly deviates from zero.
TT At least one TF implausible.
Temperature factor: ITF
General: Na-exchanged.
TI Solid state transformations of synthetic CHA and EAB-type zeolites in the sodium form

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
Structure: Cartlidge, S., Meier, W.M. *Zeolites* 4 218 (1984)

Peak Data

Intensity 84-698 (Sodium Aluminum Silicate Hydrate)



PeakList

h	k	l	d	I
1	0	0	8.9300	30
1	1	0	6.3145	999
1	1	1	5.1557	31
2	0	0	4.4650	29
2	1	0	3.9936	16
2	1	1	3.6457	322
2	2	0	3.1572	50
3	0	0	2.9767	14
3	1	0	2.8239	61
3	1	1	2.6925	15
2	2	2	2.5779	111
3	2	0	2.4767	13
3	2	1	2.3866	15
4	0	0	2.2325	33
4	1	0	2.1658	6
3	3	0	2.1048	44
3	3	1	2.0487	1
4	2	0	1.9968	2
4	2	1	1.9487	1

3	3	2	1.9039	12
4	2	2	1.8228	3
4	3	0	1.7860	1
4	3	1	1.7513	45
3	3	3	1.7186	3
4	3	2	1.6583	4
5	2	1	1.6304	14
4	4	0	1.5786	15
4	4	1	1.5545	5
4	3	3	1.5315	10
5	3	1	1.5094	1
6	0	0	1.4883	15
6	1	0	1.4681	1
6	1	1	1.4486	6
6	2	0	1.4120	1
6	2	1	1.3946	3
5	4	1	1.3779	3
5	3	3	1.3618	1
6	2	2	1.3463	20
6	3	0	1.3312	3
6	3	1	1.3167	6
4	4	4	1.2889	7
6	3	2	1.2757	1
7	1	0	1.2629	7
5	5	1	1.2505	1
6	4	0	1.2384	1
6	4	1	1.2266	2
6	3	3	1.2152	14
6	4	2	1.1933	5
7	2	2	1.1828	1
7	3	0	1.1726	3
7	3	1	1.1626	1
6	5	0	1.1434	1
6	5	1	1.1341	1
8	0	0	1.1163	1
6	5	2	1.1076	1
8	1	1	1.0992	2
7	3	3	1.0910	1

ANEXO C: Información proveída por el software SerachMatch de las fases obtenidas y lista comparativo de los picos registrados par alas 4 zeolitas obtenidas.

IFZ1:

Search-Match

Settings

Search Range 3.5 to 70.0083

Data Source Raw data

Trust Intensities	Yes
Allow Zero Errors	Yes
Figure of Merit	Multi-phase
Apply Restrictions	Yes

Matched Materials

A Sodium Aluminum Silicate Hydrate

Formula	$\text{Na}_{12} \text{Al}_{12} \text{Si}_{12} \text{O}_{48} (\text{H}_2 \text{O})_{27}$
Pdf Number	73-2340
Figure of Merit	47%
Total Peaks	80
Peaks Matched	62
New Matches	62
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	1.33005
Concentration	1
I / Icorundum	1.48

Peak List

Peak Search Settings

Confidence Threshold	90%
Matched / Total	61 / 63

List of Peaks

<i>2-Theta</i>	<i>D-Spacing</i>	<i>Intensity</i>	<i>Width</i>	<i>Confidence</i>	<i>Matches</i>
3.676	24.0148	680	0.058	99.9%	

7.203	12.2631	14343	0.053	100%	A
10.184	8.6785	10512	0.053	100%	A
12.476	7.0889	6580	0.053	100%	A
13.961	6.3381	55	0.061	100%	
16.124	5.4923	4359	0.054	100%	A
17.671	5.0149	268	0.052	100%	A
20.431	4.3432	1207	0.055	100%	A
21.374	4.1538	489	0.083	100%	A
21.682	4.0953	5897	0.055	100%	A
22.870	3.8853	362	0.054	100%	A
23.997	3.7052	8853	0.058	100%	A
25.086	3.5469	65	0.047	91.5%	A
26.119	3.4089	2504	0.060	100%	A
27.121	3.2851	7688	0.058	100%	A
29.025	3.0738	149	0.048	100%	A
29.945	2.9820	9756	0.053	100%	A
30.834	2.8981	1253	0.050	100%	A
32.545	2.7496	1655	0.047	100%	A
33.369	2.6837	487	0.046	100%	A
34.181	2.6218	6829	0.046	100%	A
35.749	2.5103	945	0.045	100%	A
36.515	2.4595	1074	0.050	100%	A
38.003	2.3665	704	0.050	100%	A
39.434	2.2835	136	0.045	99.7%	A
40.141	2.2451	618	0.046	100%	A

41.511	2.1740	1971	0.047	100%	A
42.185	2.1408	1172	0.048	100%	A
42.849	2.1091	801	0.047	100%	A
43.508	2.0787	867	0.049	100%	A
44.155	2.0497	2406	0.048	100%	A
44.801	2.0216	211	0.047	100%	A
47.294	1.9207	1642	0.049	100%	A
47.901	1.8976	1114	0.049	100%	A
48.493	1.8758	74	0.042	96.3%	A
49.102	1.8540	320	0.046	100%	A
49.695	1.8333	798	0.049	100%	A
52.010	1.7569	374	0.047	100%	A
52.580	1.7393	3171	0.050	100%	A
53.145	1.7221	481	0.049	100%	A
53.688	1.7058	108	0.048	99.1%	A
54.258	1.6894	1785	0.051	100%	A
54.813	1.6736	457	0.050	100%	A
55.903	1.6435	111	0.050	99.3%	A
56.443	1.6290	875	0.050	100%	A
56.984	1.6150	118	0.051	99.5%	A
57.514	1.6012	1420	0.052	100%	A
58.576	1.5746	1234	0.052	100%	A
59.114	1.5615	84	0.047	97.2%	A
60.141	1.5373	342	0.050	100%	A
60.662	1.5254	331	0.051	100%	A

61.171	1.5139	313	0.052	100%	A
62.194	1.4915	226	0.057	100%	A
62.703	1.4805	572	0.054	100%	A
63.210	1.4700	359	0.051	100%	A
64.209	1.4495	443	0.052	100%	A
64.705	1.4395	288	0.052	100%	A
65.204	1.4297	884	0.054	100%	A
65.698	1.4201	559	0.052	100%	A
66.196	1.4107	147	0.051	100%	A
66.681	1.4015	1455	0.052	100%	A
68.624	1.3665	486	0.054	100%	A
69.105	1.3582	2084	0.054	100%	A

IFZ2:

Search-Match

Settings

Search Range	3.5 to 70.0083
Data Source	Raw data
Trust Intensities	Yes
Allow Zero Errors	No
Figure of Merit	Multi-phase
Apply Restrictions	Yes

Matched Materials

A Sodium Aluminum Silicate Hydrate

Formula	$\text{Na}_{12} \text{Al}_{12} \text{Si}_{12} \text{O}_{48} (\text{H}_2 \text{O})_{27}$
---------	---

Pdf Number	73-2340
Figure of Merit	74%
Total Peaks	80
Peaks Matched	64
New Matches	64
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0.0225304
Scale Factor	1.32457
Concentration	0.0564698
I / Icorundum	1.48

B Sodium Aluminum Silicate Hydrate

Formula	$\text{Na}_{3.68} \text{Al}_{3.6} \text{Si}_{8.4} \text{O}_{24} (\text{H}_2\text{O})$
Pdf Number	84-698
Figure of Merit	3%
Total Peaks	38
Peaks Matched	11
New Matches	6
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	7.95022
Concentration	0.94353
I / Icorundum	4.12

Peak List

Peak Search Settings

Confidence Threshold 90%

Matched / Total 62 / 65

List of Peaks

<i>2-Theta</i>	<i>D-Spacing</i>	<i>Intensity</i>	<i>Width</i>	<i>Confidence</i>	<i>Matches</i>
3.696	23.8871	453	0.049	96.9%	
7.194	12.2783	14123	0.054	100%	A
10.176	8.6856	10144	0.053	100%	A
12.469	7.0931	6391	0.053	100%	A
13.941	6.3471	233	0.054	100%	
16.115	5.4953	4398	0.054	100%	A
17.669	5.0155	291	0.053	100%	A
20.423	4.3449	1142	0.055	100%	A
21.150	4.1972	72	0.048	92.4%	
21.371	4.1542	460	0.083	100%	A
21.675	4.0968	5770	0.055	100%	A
22.858	3.8873	366	0.054	100%	A
23.988	3.7066	8733	0.058	100%	A
25.063	3.5501	69	0.050	92.4%	A
26.109	3.4102	2627	0.060	100%	A
27.111	3.2863	7696	0.058	100%	A
29.015	3.0748	168	0.048	100%	A
29.937	2.9828	9124	0.050	100%	AB
30.826	2.8990	1367	0.047	100%	A
32.537	2.7504	1896	0.047	100%	A

33.367	2.6837	476	0.045	100%	A
34.172	2.6225	7074	0.046	100%	A
35.741	2.5108	855	0.046	100%	A
36.509	2.4600	1139	0.049	100%	A
37.991	2.3671	633	0.045	100%	A
39.426	2.2841	196	0.045	100%	A
40.132	2.2456	507	0.046	100%	A
41.505	2.1743	1921	0.047	100%	A
42.177	2.1412	1211	0.048	100%	A
42.843	2.1094	875	0.047	100%	A
43.500	2.0792	910	0.050	100%	A
44.149	2.0500	2491	0.048	100%	AB
44.792	2.0220	192	0.046	100%	A
47.287	1.9209	1701	0.049	100%	A
47.896	1.8979	1212	0.049	100%	A
49.092	1.8545	331	0.050	100%	A
49.688	1.8335	749	0.049	100%	A
50.257	1.8140	68	0.047	94.6%	A
51.425	1.7754	82	0.043	94.5%	A
52.001	1.7572	328	0.049	100%	A
52.573	1.7394	3237	0.049	100%	A
53.137	1.7224	470	0.050	100%	A
53.682	1.7060	105	0.043	99.7%	A
54.252	1.6895	1803	0.051	100%	A
54.800	1.6738	426	0.051	100%	A

55.883	1.6438	102	0.046	98.3%	A
56.434	1.6292	888	0.051	100%	AB
56.982	1.6148	81	0.043	92.9%	A
57.509	1.6013	1607	0.052	100%	A
58.568	1.5748	1246	0.052	100%	A
60.135	1.5374	313	0.053	100%	A
60.652	1.5255	369	0.050	100%	A
61.167	1.5139	274	0.051	100%	A
61.670	1.5028	63	0.044	91.8%	A
62.186	1.4915	278	0.052	100%	A
62.697	1.4807	676	0.051	100%	A
63.197	1.4701	308	0.051	100%	A
64.206	1.4495	387	0.053	100%	AB
64.700	1.4397	272	0.053	100%	A
65.196	1.4298	927	0.053	100%	A
65.689	1.4202	595	0.051	100%	A
66.171	1.4111	95	0.050	99.6%	AB
66.672	1.4017	1372	0.052	100%	A
68.615	1.3666	530	0.052	100%	A
69.099	1.3582	2042	0.054	100%	A

IFZ3:

Search-Match

Settings

Search Range	3.5 to 70.0083
--------------	----------------

Data Source	Raw data
Trust Intensities	Yes
Allow Zero Errors	Yes
Figure of Merit	Multi-phase
Apply Restrictions	Yes

Matched Materials

A Sodium Aluminum Silicate Hydrate

Formula	$\text{Na}_{12} \text{Al}_{12} \text{Si}_{12} \text{O}_{48} (\text{H}_2 \text{O})_{27}$
Pdf Number	73-2340
Figure of Merit	72%
Total Peaks	80
Peaks Matched	60
New Matches	60
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0.0591536
Scale Factor	1.33994
Concentration	0.882448
I / Icorundum	1.48

B Sodium Aluminum Silicate Hydrate

Formula	$\text{Na}_{3.68} \text{Al}_{3.6} \text{Si}_{8.4} \text{O}_{24} (\text{H}_2 \text{O})$
Pdf Number	84-698
Figure of Merit	19%
Total Peaks	38
Peaks Matched	13
New Matches	7

Strong Unmatched	0
Peak Shift	-0.0470635
Scale Factor	0.0641194
Concentration	0.117552
I / Icorundum	4.12

Peak List

Peak Search Settings

Confidence Threshold	90%
Matched / Total	60 / 61

List of Peaks

<i>2-Theta</i>	<i>D-Spacing</i>	<i>Intensity</i>	<i>Width</i>	<i>Confidence</i>	<i>Matches</i>
7.234	12.2106	13207	0.054	100%	A
10.213	8.6539	9496	0.053	100%	A
12.507	7.0714	6232	0.054	100%	A
13.986	6.3266	445	0.057	100%	B
16.156	5.4818	4247	0.054	100%	A
17.701	5.0066	273	0.051	100%	A
20.460	4.3372	1047	0.056	100%	A
21.402	4.1484	466	0.084	100%	A
21.713	4.0896	5529	0.056	100%	A
22.899	3.8804	407	0.055	100%	A
24.030	3.7002	8393	0.058	100%	A
24.316	3.6574	391	0.086	100%	B
25.114	3.5430	77	0.051	96.0%	A

26.150	3.4049	2452	0.060	100%	A
27.152	3.2814	7385	0.058	100%	A
29.057	3.0706	184	0.049	100%	A
29.970	2.9791	8966	0.057	100%	AB
30.865	2.8953	1109	0.051	100%	A
32.578	2.7470	1683	0.047	100%	A
33.408	2.6810	806	0.050	100%	A
34.213	2.6194	6210	0.047	100%	A
35.782	2.5081	900	0.046	100%	A
36.545	2.4573	695	0.046	100%	A
38.027	2.3648	677	0.046	100%	A
39.474	2.2814	157	0.044	100%	A
40.168	2.2436	544	0.046	100%	A
41.543	2.1724	1829	0.047	100%	A
42.217	2.1392	1191	0.047	100%	A
42.880	2.1077	807	0.046	100%	AB
43.537	2.0774	754	0.047	100%	A
44.188	2.0483	2403	0.049	100%	A
44.834	2.0204	226	0.050	100%	A
47.325	1.9195	1624	0.049	100%	A
47.934	1.8965	1080	0.049	100%	A
49.136	1.8528	307	0.048	100%	A
49.726	1.8323	721	0.050	100%	A
52.039	1.7560	336	0.047	100%	A
52.610	1.7383	3051	0.050	100%	A

53.170	1.7213	473	0.050	100%	AB
54.289	1.6884	1735	0.051	100%	A
54.841	1.6728	375	0.052	100%	A
55.937	1.6424	116	0.061	99.8%	A
56.472	1.6281	787	0.051	100%	A
57.545	1.6004	1374	0.051	100%	A
58.109	1.5868	68	0.047	92.3%	
58.604	1.5739	1241	0.052	100%	A
59.132	1.5613	98	0.049	99.6%	A
60.172	1.5367	252	0.052	100%	A
60.691	1.5247	353	0.050	100%	A
61.200	1.5132	302	0.050	100%	A
62.223	1.4906	305	0.049	100%	AB
62.729	1.4799	600	0.052	100%	A
63.235	1.4693	320	0.051	100%	AB
64.237	1.4488	390	0.053	100%	AB
64.735	1.4389	324	0.051	100%	A
65.232	1.4291	918	0.053	100%	A
65.727	1.4196	521	0.053	100%	A
66.206	1.4104	99	0.054	97.4%	A
66.707	1.4010	1257	0.054	100%	A
68.649	1.3661	450	0.054	100%	A
69.129	1.3577	1985	0.054	100%	A

IFZ4:

Search-Match

Settings

Search Range	3.5 to 70.0083
Data Source	Raw data
Trust Intensities	Yes
Allow Zero Errors	Yes
Figure of Merit	Multi-phase
Apply Restrictions	Yes

Matched Materials

A Sodium Aluminum Silicate Hydrate

Formula	$\text{Na}_{12} \text{Al}_{12} \text{Si}_{12} \text{O}_{48} (\text{H}_2 \text{O})_{27}$
Pdf Number	73-2340
Figure of Merit	25%
Total Peaks	80
Peaks Matched	60
New Matches	60
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0.051822
Scale Factor	1.31967
Concentration	0.960798
I / Icorundum	1.48

B Sodium Aluminum Silicate Hydrate

Formula	$\text{Na}_{3.68} \text{Al}_{3.6} \text{Si}_{8.4} \text{O}_{24} (\text{H}_2 \text{O})$
Pdf Number	84-698
Figure of Merit	4%
Total Peaks	38

Peaks Matched	4
New Matches	1
Strong Unmatched	0
Peak Shift	-0.0588502
Scale Factor	0.0193422
Concentration	0.0392019
I / Icorundum	4.12

Peak List

Peak Search Settings

Confidence Threshold	90%
Matched / Total	62 / 63

List of Peaks

<i>2-Theta</i>	<i>D-Spacing</i>	<i>Intensity</i>	<i>Width</i>	<i>Confidence</i>	<i>Matches</i>
3.674	24.0296	660	0.058	99.8%	
7.225	12.2253	13836	0.054	100%	A
10.205	8.6611	9957	0.054	100%	A
12.499	7.0758	6317	0.054	100%	A
13.979	6.3302	267	0.061	100%	B
16.146	5.4848	4325	0.055	100%	A
17.695	5.0083	203	0.056	100%	A
20.452	4.3389	1154	0.055	100%	A
21.394	4.1499	472	0.084	100%	A
21.705	4.0912	5707	0.056	100%	A
22.891	3.8818	371	0.055	100%	A

24.022	3.7016	8620	0.058	100%	A
24.289	3.6614	131	0.069	99.1%	B
26.141	3.4061	2460	0.061	100%	A
27.143	3.2825	7509	0.059	100%	A
29.047	3.0716	175	0.056	100%	A
29.968	2.9798	8722	0.051	100%	AB
30.858	2.8959	1296	0.051	100%	A
32.569	2.7477	1581	0.047	100%	A
33.395	2.6816	588	0.045	100%	A
34.205	2.6199	6480	0.047	100%	A
35.777	2.5086	1132	0.050	100%	A
36.535	2.4580	775	0.046	100%	A
38.022	2.3653	690	0.045	100%	A
39.459	2.2825	193	0.047	100%	A
40.166	2.2438	667	0.048	100%	A
41.536	2.1727	1826	0.047	100%	A
42.209	2.1396	1224	0.047	100%	A
42.874	2.1080	790	0.047	100%	AB
43.533	2.0776	755	0.048	100%	A
44.181	2.0486	2359	0.048	100%	A
44.823	2.0209	224	0.048	100%	A
47.317	1.9198	1751	0.049	100%	A
47.925	1.8969	1089	0.050	100%	A
49.122	1.8532	316	0.048	100%	A
49.719	1.8324	749	0.049	100%	A

51.461	1.7744	85	0.045	94.9%	A
52.036	1.7560	403	0.048	100%	A
52.603	1.7385	3108	0.049	100%	A
53.168	1.7214	433	0.050	100%	AB
54.282	1.6886	1865	0.051	100%	A
54.838	1.6729	378	0.051	100%	A
55.926	1.6430	94	0.058	98.2%	A
56.465	1.6284	877	0.052	100%	A
57.012	1.6141	147	0.054	100%	A
57.538	1.6005	1450	0.052	100%	A
58.600	1.5741	1192	0.051	100%	A
59.120	1.5615	78	0.046	97.9%	A
60.167	1.5367	257	0.053	100%	A
60.685	1.5249	371	0.050	100%	A
61.201	1.5131	334	0.051	100%	A
62.220	1.4907	282	0.053	100%	AB
62.723	1.4800	618	0.052	100%	A
63.229	1.4694	287	0.053	100%	AB
64.231	1.4490	400	0.052	100%	AB
64.731	1.4390	318	0.052	100%	A
65.223	1.4293	861	0.054	100%	A
65.722	1.4196	534	0.050	100%	A
66.212	1.4102	142	0.055	100%	A
66.702	1.4011	1378	0.054	100%	A
67.560	1.3854	68	0.043	97.4%	A

68.647	1.3661	512	0.052	100%	A
69.128	1.3577	2114	0.053	100%	A

ANEXO D: Resultados del tratamiento de los datos realizado con *PowderX*.

IFZ1:

2Theta	d (A)	Height	Area	FWHM
7,194	12,27875	11736,8	187851,2	0,3358
10,175	8,68661	7881,0	151610,5	0,3358
12,466	7,09473	4271,5	81753,0	0,3206
13,952	6,34231	69,1	1323,4	0,3206
16,111	5,49686	2829,5	56404,9	0,3206
17,655	5,01965	176,1	3864,7	0,3358
20,415	4,34664	852,2	18735,5	0,3358
21,348	4,15883	439,6	9664,0	0,3358
21,672	4,09731	4660,1	101723,7	0,3358
22,853	3,88830	275,0	5766,4	0,3206
23,990	3,70639	7904,0	173148,3	0,3358
24,228	3,67052	269,4	5901,6	0,3358
26,109	3,41030	1929,6	42435,1	0,3358
27,115	3,28599	6784,8	142477,9	0,3206
29,019	3,07450	148,6	2990,9	0,3206
29,937	2,98234	8797,6	184637,0	0,3206
30,824	2,89854	1254,7	27603,8	0,3358
32,535	2,74986	1579,9	34742,5	0,3358
33,357	2,68394	537,2	11817,5	0,3358
34,170	2,62195	5219,1	114615,9	0,3358
35,739	2,51032	607,7	13368,6	0,3358
36,504	2,45948	586,7	12901,7	0,3358
37,990	2,36660	400,5	8346,2	0,3206
39,434	2,28323	88,3	1790,9	0,3206
40,129	2,24529	355,0	7377,3	0,3206
41,503	2,17402	1043,4	21612,4	0,3206
42,177	2,14084	642,5	13221,9	0,3206
42,843	2,10909	455,2	9963,6	0,3358
43,499	2,07882	459,1	10061,4	0,3358
44,147	2,04979	1300,6	27275,4	0,3206
44,791	2,02180	143,8	2923,2	0,3206
47,285	1,92081	881,6	19303,4	0,3358
47,895	1,89774	610,7	12767,1	0,3206
49,096	1,85410	165,3	3305,1	0,3053
49,690	1,83333	429,0	8740,5	0,3206
52,008	1,75695	226,1	3898,1	0,2900
52,573	1,73937	1870,3	39230,8	0,3206
53,136	1,72228	272,0	4866,0	0,2900
54,252	1,68945	988,7	20728,7	0,3206
54,802	1,67378	248,3	4961,5	0,3053
56,437	1,62911	496,5	10133,8	0,3206
56,977	1,61495	97,8	1995,2	0,3282

57,509	1,60125	855,6	18803,6	0,3358
58,571	1,57474	729,7	15788,3	0,3358
60,136	1,53743	196,7	3731,3	0,3053
60,655	1,52552	241,3	4834,5	0,3206
61,167	1,51397	184,7	3619,4	0,3053
62,188	1,49154	173,8	3598,5	0,3206
62,697	1,48065	380,7	7993,6	0,3206
63,199	1,47010	211,6	4231,6	0,3053
64,203	1,44951	263,1	5183,0	0,3053
64,702	1,43953	195,0	3300,6	0,2595
65,198	1,42977	564,3	11026,5	0,3053
65,692	1,42021	358,5	7157,5	0,3053
66,673	1,40167	853,1	18608,2	0,3358
68,622	1,36653	333,5	5767,5	0,2748
69,099	1,35827	1272,6	26589,7	0,3206

IFZ2

2Theta	d (A)	Height	Area	FWHM
7,184	12,29502	11460,5	208526,2	0,3358
10,167	8,69316	7550,7	134451,7	0,3358
12,458	7,09925	4134,8	87099,6	0,3358
13,926	6,35410	159,0	3496,9	0,3358
16,104	5,49944	2868,7	61820,9	0,3358
17,650	5,02108	176,4	3579,0	0,3206
20,407	4,34838	816,9	16934,5	0,3206
21,355	4,15756	461,2	9559,6	0,3282
21,664	4,09894	4532,6	99684,6	0,3358
22,846	3,88947	292,1	6399,6	0,3358
23,981	3,70779	7819,6	167681,1	0,3358
26,100	3,41142	1954,0	40619,0	0,3206
27,105	3,28712	6833,4	149321,6	0,3358
29,011	3,07535	161,0	3525,5	0,3511
29,928	2,98316	8843,0	193280,1	0,3358
30,816	2,89920	1219,4	25379,6	0,3206
32,528	2,75045	1635,9	33865,0	0,3206
33,357	2,68398	534,6	10898,6	0,3206
34,162	2,62254	5280,8	108613,9	0,3206
35,732	2,51079	648,3	13458,1	0,3206
36,495	2,46005	613,8	12763,0	0,3206
37,266	2,41091	73,8	1535,1	0,3282
37,983	2,36706	417,3	9181,2	0,3358
39,418	2,28410	94,4	1717,6	0,3206
40,119	2,24578	374,9	7925,5	0,3358
41,497	2,17435	1021,3	22437,6	0,3358
42,169	2,14124	653,1	14344,5	0,3358
42,835	2,10947	462,6	10171,0	0,3358
43,490	2,07919	474,0	9937,8	0,3206
44,140	2,05008	1318,8	28877,9	0,3358
44,780	2,02226	152,0	3183,0	0,3206
47,280	1,92100	898,9	19774,9	0,3358

47,889	1,89798	609,7	12803,1	0,3206
49,084	1,85453	180,6	3785,1	0,3206
49,684	1,83352	419,1	9124,4	0,3358
51,998	1,75726	231,0	4047,4	0,3053
52,568	1,73953	1905,5	41619,4	0,3358
53,127	1,72253	273,8	5336,0	0,3053
54,246	1,68963	990,4	21692,1	0,3358
54,794	1,67400	252,5	4978,7	0,3053
56,429	1,62931	497,9	10398,2	0,3206
56,959	1,61542	132,8	2773,0	0,3206
57,504	1,60140	866,0	18165,6	0,3206
58,564	1,57490	712,8	15641,3	0,3358
60,133	1,53751	191,2	3823,4	0,3053
60,649	1,52567	233,4	4565,6	0,3053
61,161	1,51412	182,4	3812,3	0,3206
62,183	1,49165	191,6	3623,7	0,2900
62,690	1,48081	368,9	7665,7	0,3206
63,197	1,47014	211,6	4226,7	0,3053
64,197	1,44963	249,4	5222,6	0,3206
64,693	1,43971	186,7	3295,5	0,2748
65,190	1,42993	529,3	10519,8	0,3206
65,687	1,42031	342,2	6842,9	0,3053
66,198	1,41058	86,5	1729,6	0,3206
66,668	1,40178	816,6	17952,5	0,3358
68,614	1,36668	350,6	6153,1	0,2900
69,096	1,35833	1274,8	26738,0	0,3206

IFZ3

2Theta	d (Å)	Height	Area	FWHM
7,224	12,22674	10707,5	171209,8	0,3358
10,204	8,66206	7009,7	136834,5	0,3358
12,497	7,07715	4026,1	76951,5	0,3206
13,974	6,33230	352,9	7758,0	0,3358
16,143	5,48608	2741,6	54115,3	0,3206
17,686	5,01075	172,9	3786,3	0,3358
20,444	4,34057	762,2	15410,3	0,3206
21,386	4,15153	403,2	8152,8	0,3282
21,703	4,09157	4345,1	94809,1	0,3358
22,885	3,88288	311,0	6529,6	0,3206
24,024	3,70134	7576,7	164395,5	0,3358
24,282	3,66258	685,2	14866,9	0,3358
26,141	3,40617	1834,3	40291,2	0,3358
27,146	3,28223	6581,4	144738,4	0,3358
29,053	3,07105	168,3	3424,4	0,3206
29,967	2,97938	8630,5	181123,0	0,3206
30,856	2,89557	1157,3	25450,5	0,3358
31,556	2,83294	150,0	3454,0	0,3664
32,568	2,74714	1589,2	34865,8	0,3358
33,394	2,68104	492,5	10780,1	0,3358
34,202	2,61954	5066,0	110912,1	0,3358
34,602	2,59018	208,8	1513,3	0,1374
35,772	2,50811	637,0	14001,7	0,3358


36,535	2,45745	574,2	12624,1	0,3358
38,018	2,36493	406,2	8907,8	0,3358
39,464	2,28155	80,7	1630,3	0,3206
40,157	2,24374	339,0	7408,4	0,3358
41,534	2,17252	962,9	20108,3	0,3206
42,208	2,13936	636,3	13087,5	0,3206
42,866	2,10803	490,9	8875,6	0,3358
43,529	2,07743	433,7	9507,6	0,3358
44,179	2,04838	1260,7	27722,4	0,3358
44,823	2,02042	146,2	3215,7	0,3358
47,316	1,91963	871,9	18954,9	0,3358
47,924	1,89666	555,0	12179,1	0,3358
49,129	1,85295	176,9	3711,3	0,3206
49,718	1,83234	401,1	8812,4	0,3358
52,032	1,75619	243,3	4060,8	0,3206
52,604	1,73843	1796,3	37673,1	0,3206
53,162	1,72148	261,6	4912,3	0,2900
54,283	1,68854	955,7	19585,4	0,3206
54,833	1,67289	224,4	4486,3	0,3053
56,471	1,62821	450,7	9908,0	0,3358
57,539	1,60049	807,5	17750,8	0,3358
58,599	1,57404	697,8	14570,3	0,3206
60,163	1,53680	195,4	3773,3	0,3053
60,686	1,52482	228,8	4793,3	0,3206
61,201	1,51322	178,6	3394,0	0,2900
62,224	1,49077	184,3	3258,8	0,3053
62,726	1,48004	340,7	6959,2	0,3206
63,230	1,46945	191,2	3823,9	0,3053
64,233	1,44890	236,6	4899,5	0,3206
64,731	1,43896	184,2	3146,3	0,2748
65,229	1,42918	527,6	10292,3	0,3053
65,722	1,41964	317,9	6081,0	0,3053
66,702	1,40113	790,5	17305,4	0,3358
68,644	1,36617	303,3	5076,6	0,2748
69,127	1,35778	1253,0	26244,7	0,3206

IFZ4

2Theta	d (Å)	Height	Area	FWHM
7,215	12,24216	11202,2	204878,5	0,3358
10,196	8,66868	7408,5	130250,8	0,3206
12,489	7,08177	4144,4	86963,6	0,3358
13,958	6,33947	207,1	4555,1	0,3358
16,134	5,48899	2836,1	61082,5	0,3358
17,677	5,01320	154,9	3184,6	0,3206
20,436	4,34223	812,3	17700,1	0,3358
21,380	4,15269	413,8	9016,0	0,3358
21,694	4,09332	4513,2	99234,5	0,3358
22,875	3,88445	296,4	6205,8	0,3206
24,014	3,70274	7737,2	163803,5	0,3358
24,279	3,66296	348,6	7381,1	0,3282
26,131	3,40740	1906,1	39555,7	0,3206

27,137	3,28341	6685,1	145868,6	0,3358
29,047	3,07168	160,3	3331,0	0,3206
29,959	2,98019	8855,6	193483,2	0,3358
30,848	2,89629	1224,2	25389,4	0,3206
32,559	2,74788	1554,9	32538,3	0,3206
33,386	2,68169	514,8	10539,8	0,3206
34,195	2,62008	5177,2	108608,3	0,3206
35,765	2,50856	630,9	13006,5	0,3206
36,526	2,45807	585,4	12174,7	0,3206
38,010	2,36541	379,3	7952,7	0,3206
39,450	2,28235	95,1	2090,9	0,3358
40,154	2,24390	356,4	7824,1	0,3358
41,528	2,17282	1001,8	22006,0	0,3358
42,201	2,13969	687,9	15081,8	0,3358
42,866	2,10804	465,2	9988,7	0,3358
43,521	2,07779	472,2	9905,4	0,3206
44,172	2,04868	1266,6	27583,4	0,3358
44,818	2,02066	153,3	3364,7	0,3358
47,311	1,91982	903,9	19883,1	0,3358
47,919	1,89685	601,6	13233,0	0,3358
49,118	1,85332	177,8	3474,2	0,3206
49,715	1,83245	407,7	8515,2	0,3206
52,031	1,75621	242,1	3578,4	0,3053
52,598	1,73861	1842,4	40279,6	0,3358
53,159	1,72158	261,0	4856,8	0,2900
54,277	1,68871	1015,8	22197,6	0,3358
54,825	1,67313	241,6	5004,1	0,3206
56,461	1,62846	488,0	10657,6	0,3358
57,533	1,60064	844,7	17704,6	0,3206
58,594	1,57416	727,8	15979,3	0,3358
60,165	1,53677	203,7	3890,1	0,3053
60,676	1,52503	238,6	4706,9	0,3053
61,198	1,51328	179,9	3595,1	0,3053
62,216	1,49094	171,6	3399,3	0,3053
62,719	1,48018	349,7	6943,6	0,3053
63,230	1,46944	200,5	4009,8	0,3053
64,228	1,44901	245,5	5139,1	0,3206
64,724	1,43909	180,9	3254,5	0,2748
65,220	1,42935	532,2	10614,9	0,3053
65,714	1,41979	327,8	6467,6	0,3053
66,697	1,40123	833,3	18330,2	0,3358
68,641	1,36622	341,3	5820,9	0,2748
69,124	1,35784	1293,2	27476,5	0,3358

ANEXO E: Comprobante de participación en el congreso CHEMISTRYCUBA 2012.

	QUIMICUBA'2012 VIII CONGRESO INTERNACIONAL DE QUIMICA, INGENIERIA QUIMICA Y BIOQUIMICA 8TH INTERNATIONAL CONGRESS ON CHEMISTRY, CHEMICAL ENGINEERING AND BIOCHEMISTRY
Sociedad Cubana de	
LA HABANA/HAVANA, CUBA, OCTUBRE/OCTOBER, 9-12, 2012 HOTEL MELIA HABANA	
La Sociedad Cubana de Química (SCQ) y el Comité Organizador se complacen en reconocer a:	
Iván Felipe Valdivieso Niño	
por su participación en el <i>VIII Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica de la SCQ</i> , que se efectuó del 9 al 12 de octubre del 2012 en las instalaciones del Hotel Meliá-Habana, La Habana, Cuba, con el trabajo titulado:	
Purificación de los óxidos de silicio presentes en el Clinker natural de El Cerrejón (La Guajira - Colombia) y su extracción como silicato de sodio.	
Presentado en la temática:	
<input type="checkbox"/> QUÍMICA: ENSEÑANZA E HISTORIA <input type="checkbox"/> QUÍMICA: ORGÁNICA <input checked="" type="checkbox"/> QUÍMICA: INORGÁNICA Y ANALÍTICA <input type="checkbox"/> QUÍMICA: FÍSICA Y COMPUTACIONAL <input type="checkbox"/> QUÍMICA: MATERIALES Y NANOCIENCIAS <input type="checkbox"/> QUÍMICA: INDUSTRIAL, INGENIERÍA Y AMBIENTAL <input type="checkbox"/> QUÍMICA: PRODUCTOS NATURALES, MEDICINAL y FARMACÉUTICA <input type="checkbox"/> SIMPOSIO BIOQUÍMICA Y BIOLOGÍA MOLECULAR	
En la condición de:	
Delegado ___ Conferencista ___ Presentación Oral <input checked="" type="checkbox"/> Póster ___	
Participante ___ Acompañante ___	
 Secretario Científico de la Temática Sociedad Cubana de Química	