

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS TIPO FAUJASITA A  
PARTIR DE SUBPRODUCTOS DE LA COMBUSTIÓN DEL CARBÓN POR  
EL MÉTODO DE FUSIÓN ALCALINA**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUIMICA  
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ESTRUCTURAL (GIQUE)  
LABORATORIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X  
BUCARAMANGA  
2010**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS TIPO FAUJASITA A  
PARTIR DE SUBPRODUCTOS DE LA COMBUSTIÓN DEL CARBÓN POR  
EL MÉTODO DE FUSIÓN ALCALINA**

**JENNY ANDREA OVIEDO VILLAMIZAR**

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

**Director:**

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

**Codirector:**

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

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

**2010**

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
1. INTRODUCCION	15
2. MARCO DE REFERENCIA	17
2.1 MARCO DE ANTECEDENTES	17
2.2 MARCO TEÓRICO	25
2.2.1 Residuos de combustión del carbón	25
2.2.1.1 Clinker	26
2.2.1.2 Ceniza volante	27
2.2.2 Zeolitas	29
2.2.2.1 Aplicaciones de las zeolitas	31
2.2.2.2 Síntesis de zeolitas	33
2.2.3 Difracción de Rayos X	34
2.2.4 Fluorescencia de Rayos X.	37
2.2.5 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier.	38
2.2.6 Microscopía Electrónica de Barrido	38
3. PARTE EXPERIMENTAL	39
3.1 CARACTERIZACION DEL MATERIAL DE PARTIDA	39
3.1.1 Análisis Elemental por Fluorescencia de Rayos X.	39
3.1.2 Caracterización Mineralógica por Difracción de Rayos X.	40
3.1.3 Análisis Cuantitativo por el Método de Rietveld.	41
3.1.4 Análisis por Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier	42
3.2 SÍNTESIS DE ZEOLITA TIPO FAUJASITA	42
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS	46
3.3.1 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	46
4. RESULTADOS Y DISCUSION	48

4.1 CARACTERIZACION DEL MATERIAL DE PARTIDA	48
4.1.1 Análisis Elemental por Fluorescencia de Rayos X.	48
4.1.2 Caracterización Mineralógica por Difracción de Rayos X	49
4.1.3 Análisis Cuantitativo por el Método de Rietveld	50
4.1.4 Análisis por Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier	56
4.2 PRODUCTOS SINTETIZADOS	58
4.2.1 Síntesis de zeolita tipo Faujasita utilizando Clinker Natural	58
4.2.2 Síntesis de zeolita tipo Faujasita utilizando Ceniza Volante	61
4.2.3 Análisis por Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier.	64
4.2.4 Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM).	66
4.3 PROCESO DE FORMACIÓN DE ZEOLITA TIPO FAUJASITA MEDIANTE FUSIÓN ALCALINA PREVIO AL TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO.	67
4.3.1 Fusión del clinker natural con NaOH.	68
4.3.2 Preparación del gel de reacción.	73
4.3.3 Tratamiento hidrotérmico a 80 °C durante 12 h.	76
4.3.4 Reacciones para la formación de Faujasita.	77
CONCLUSIONES	80
RECOMENDACIONES	82
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	83
ANEXOS	90

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág</b>
Tabla 1. Parámetros de medida de DRX	40
Tabla 2. Condiciones de síntesis y productos sintetizados. (CN, Clinker Natural; CV, Ceniza Volante; FAU, <i>Faujasita</i> ; PHI, <i>Filipsita</i> ; CHA, <i>Chabazita</i> ; Qtz, cuarzo)	44
Tabla 3. Composición elemental del clinker natural y la ceniza volante	48
Tabla 4. Datos cristalográficos de los modelos utilizados en el refinamiento del clinker natural y la ceniza volante.	51
Tabla 5. Resultados del refinamiento del clinker natural	53
Tabla 6. Resultados del refinamiento de la ceniza volante	55
Tabla 7. Principales bandas de los espectros FTIR del clinker natural y la ceniza volante	57
Tabla 8. Principales bandas de los espectros FTIR para la Faujasita sintetizada a partir de clinker natural (FAU-1) y ceniza volante (FAU-2)	66
Tabla 9. Datos cristalográficos de los modelos utilizados en el refinamiento de los productos encontrados en el proceso de síntesis.	70
Tabla 10. Resultados del refinamiento del producto obtenido en la fusión del clinker natural y NaOH	72
Tabla 11. Resultados del refinamiento del gel de reacción con 24 h de envejecimiento	75

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág</b>
Figura 1. Aspecto geológico del clinker natural en el depósito de carbón del Cerrejón, La Guajira (Colombia) (Ríos, 2008)	27
Figura 2. Aspecto de una a) cenosfera y b) pleurosfera presentes en las cenizas volantes. c) Morfología de las cenizas volantes. (Umaña, 2002)	28
Figura 3. Utilización de las cenizas volantes en la industria de la construcción y en minería subterránea en Europa en el 2005, 21 millones de toneladas utilizadas. (ECOBA, 2008)	29
Figura 4. Balance de carga negativa en la estructura tetraédrica de una zeolita (Querol <i>et al.</i> , 2002)	30
Figura 5. Unidades utilizadas en la descripción de las estructuras cristalinas de las zeolitas. a) unidades primarias. b) unidades secundarias. c) unidades terciarias. d) estructuras de zeolitas	30
Figura 6. Síntesis hidrotérmica de zeolitas	34
Figura 7. Montaje de llenado lateral	40
Figura 8. a) mezcla mecánica de NaOH con el material de partida; b) fusión NaOH/material de partida; c) agitación magnética del gel de reacción; d) calentamiento del gel de reacción; e) filtración del producto sintético; f) producto final después del secado	46
Figura 9. Perfiles DRX de la ceniza volante y el clinker natural	50
Figura 10. Difractograma refinado para el clinker natural	54
Figura 11. Difractograma refinado para la ceniza volante	56
Figura 12. Espectro infrarrojo para el clinker natural	57
Figura 13. Espectro infrarrojo para la ceniza volante	58
Figura 14. Perfiles DRX de productos sintetizados a 65 °C de tratamiento hidrotérmico con clinker natural	59
Figura 15. Perfiles DRX de productos sintetizados a 80 °C de tratamiento hidrotérmico con clinker natural	60

Figura 16. Perfiles DRX de productos sintetizados a 95 °C de tratamiento hidrotérmico con clinker natural	60
4.2.2 Síntesis de zeolita tipo Faujasita utilizando Ceniza Volante	61
Figura 17. Perfiles DRX de productos sintetizados a 65 °C de tratamiento hidrotérmico con ceniza volante	62
Figura 18. Perfiles DRX de productos sintetizados a 80 °C de tratamiento hidrotérmico con ceniza volante	62
Figura 19. Perfiles DRX de productos sintetizados a 95 °C de tratamiento hidrotérmico con ceniza volante	63
Figura 20. Perfiles DRX para la Faujasita sintetizada a partir de clinker natural, ceniza volante y para una Faujasita comercial	64
Figura 21. Espectro infrarrojo para la <i>Faujasita</i> sintetizada a 80 °C durante 12 horas a partir de clinker natural (FAU-1)	65
Figura 22. Espectro infrarrojo para la <i>Faujasita</i> sintetizada a 95 °C durante 96 horas a partir de ceniza volante (FAU-2)	65
Figura 23. Imágenes al SEM representativas de zeolita tipo Faujasita	67
Figura 24. Proceso de síntesis de Faujasita	68
Figura 25. Perfil DRX del producto de la fusión del clinker natural y NaOH	69
Figura 26. Difractograma refinado para el producto obtenido en la fusión del clinker natural y NaOH	73
Figura 27. Perfiles DRX para el gel de reacción con 24 h de envejecimiento y el sólido encontrado en el sobrenadante	74
Figura 28. Difractograma refinado para el gel de reacción con 24 h de envejecimiento	75
Figura 29. Perfiles DRX para la Faujasita sintetizada a partir de clinker natural a 80 °C durante 12 h y el sólido encontrado en el sobrenadante	77
Figura 30. Pasos llevados a cabo durante el proceso de formación de Faujasita.	78

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABREVIATURA	ICSD	NOMBRE MINERAL	FORMULA QUÍMICA
Ake	67691	AKERMANITA	$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$
CHA		CHABAZITA	$\text{Na}_{39.8}\text{Al}_{70.4}\text{Si}_{41.2}\text{O}_{207.9}$
Crn	RIQAS	CORINDON	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Dip	64976	DIOPSIDO FÉRRICO	$\text{Ca}(\text{Mg}_{82}\text{Fe}_{18})(\text{Si}_2\text{O}_6)$
Dol	66337	DOLOMITA	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
FAU		FAUJASITA	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{3.5}[\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Hem	22505, 64599	HEMATITA	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Mag	84611	MAGNETITA	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
Mc	38135	MICROLINA	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$
Mnt	Ref. VIANI	MONTMORILLONITA	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}$
Mul	43298	MULLITA	$\text{Al}_{1.83}\text{Si}_{1.08}\text{O}_{4.85}$
Nat		NATRITA	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
Nod	34393	NORDSTRANDITA	$\text{Al}(\text{OH})_3$
PHI		FILIPSITA-Na	$\text{Na}_4\text{KAl}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{10}$
Qtz	174, 200721	CUARZO	$\text{SiO}_2$
Sil-Na	15388	SILICATO DE SODIO	$\text{Na}_2\text{SiO}_4$
Sil-Mg,Na	15618	SILICATO DE MAGNESIO Y DISODIO	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SiO}_4)$
SOD		SODALITA	$\text{Na}_{7.6}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3)_{0.93}(\text{H}_2\text{O})_{2.93}$
Thr	15959	TERMONATRITA	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

<b>ABREVIATURA</b>	<b>NOMBRE</b>
CEC	CATION EXCHANGE CAPACITY
CN	CLINKER NATURAL
CV	CENIZA VOLANTE
DRX	DIFRACCION DE RAYOS X
DS	RENDIJA DE DIVERGENCIA
FRX	FLUORESCENCIA DE RAYOS X
FT-IR	ESPECTROCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER
GOF	AJUSTE DE BONDAD
ICDD	INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA
IR	INFRARROJO
PDF	POWDER DIFFRACTION FILE
RMN	ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR
RR	RENDIJA RECEPTORA
RSm	RENDIJA RECEPTORA DEL MONOCROMADOR
SEM	SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág</b>
Anexo A. Difractograma para el producto sintetizado a 65 °C durante 72 h de tratamiento hidrotérmico con clinker natural	91
Anexo B. Difractograma para el producto sintetizado a 95 °C durante 12 h de tratamiento hidrotérmico con clinker natural	92
Anexo C. Difractograma para el producto sintetizado a 80 °C durante 12 h de tratamiento hidrotérmico con ceniza volante	93

## RESUMEN

**TÍTULO:** SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS TIPO FAUJASITA A PARTIR DE SUBPRODUCTOS DE LA COMBUSTIÓN DEL CARBÓN POR EL MÉTODO DE FUSIÓN ALCALINA.\*

**AUTOR:** OVIEDO VILLAMIZAR, Jenny Andrea\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Clinker natural, Ceniza volante, Zeolitas, Faujasita, Difracción de Rayos X, Rietveld.

### CONTENIDO

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de elementos de los grupos 1 y 2. Su alto valor de capacidad de intercambio catiónico (CEC, *cation exchange capacity*) le confiere a las zeolitas una alta aplicabilidad en la industria como intercambiadores iónicos, además, pueden ser utilizadas como tamices moleculares y catalizadores. En la presente investigación se sintetizaron zeolitas, principalmente Faujasita, a partir de residuos generados por la combustión natural de los mantos de carbón como consecuencia de la alteración térmica (clinker natural); y la ceniza volante, generada en las termoeléctricas como un subproducto de la combustión de carbón donde este es una de las mayores fuentes de energía. Esto permite plantear el uso de estos residuos para mitigar problemas ambientales.

La síntesis de la Faujasita se efectuó haciendo uso de la fusión alcalina seguida por tratamiento hidrotérmico. El proceso de síntesis fue investigado en función del tiempo y la temperatura en el tratamiento hidrotérmico. Para caracterizar tanto el material de partida como los productos sintetizados, se utilizaron las siguientes técnicas analíticas: Difracción y Fluorescencia de Rayos-X (DRX y FRX), espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Para la cuantificación de las fases encontradas en los materiales de partida y en los productos, se utilizó difracción de rayos X empleando el método de Rietveld. Los resultados obtenidos en este estudio indican que puede ser sintetizada *Faujasita* como fase única a partir de clinker natural.

---

\* Proyecto de Grado

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director: José Antonio Henao Martínez, Codirector: Carlos Alberto Ríos Reyes.

## SUMMARY

**TITLE:** SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITE TYPE FAUJASITE FROM PRODUCTS OF COMBUSTION OF CARBON BY THE ALKALINE FUSION METHOD.\*

**AUTHOR:** OVIEDO VILLAMIZAR, Jenny Andrea\*\*

**KEY WORDS:** Natural Clinker, Fly Ash, Zeolites, Faujasite, X-Ray Powder Diffraction, Rietveld Method.

Zeolites are crystalline aluminosilicates of elements of groups 1 and 2. Its high cation exchange capacity (CEC, cation exchange capacity) gives a high applicability of zeolites in industry as ion exchangers also can be used as molecular sieves and catalysts. In the present investigation were synthesized zeolites, *Faujasite* mainly, from waste generated by natural combustion of coal beds as a result of thermal alteration (natural clinker) and fly ash generated at power plants as a byproduct coal combustion where this is a major source of energy. This allows us to suggest the use of these wastes to mitigate environmental problems.

The synthesis of *Faujasite* was performed using the alkaline fusion method followed by hydrothermal treatment. The synthesis process was investigated as a function of time and temperature in the hydrothermal treatment. To characterize the starting material and the synthesized products, we used the following analytical techniques: Powder Diffraction and X-Ray Fluorescence (PXRD and XRF) spectroscopy, Fourier transform infrared (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). For quantification of the phases found in the starting materials and products were used X-Ray Powder Diffraction using the Rietveld method. The results of this study indicate that *Faujasite* can be synthesized from natural clinker as a single phase.

---

\* Grade Project

\*\* Faculty of Sciences, School of Chemistry, Director: José Antonio Henao Martínez, Co-director: Carlos Alberto Ríos Reyes

## 1. INTRODUCCION

Gran cantidad de cenizas volantes son generadas cada año como un subproducto de la combustión de carbón donde este es una de las mayores fuentes de energía. Parte de las cenizas volantes producidas son actualmente reutilizadas en la producción de materiales de construcción tales como concretos y cemento. Los intentos de reciclar las cenizas volantes como un potenciador de suelos han sido limitados debido a la baja cantidad de nutrientes benéficos presentes. Otros factores limitantes, han sido la alta alcalinidad y la presencia de trazas de elementos lixiviables peligrosos. Por otro lado, una larga proporción de cenizas volantes producidas son dispuestas en vertederos y esto puede llegar a ser costoso y traer problemas de contaminación ambiental. Debido a esto, se hace necesario el uso de nuevas tecnologías como alternativas para la reutilización de las cenizas volantes como puede ser la síntesis de zeolitas. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de elementos de los grupos 1 y 2, su estructura está basada en una red tridimensional constituida por tetraedros de  $O^{2-}$ ,  $Si^{4+}$  y  $Al^{3+}$ . Su alto valor de Capacidad de Intercambio Catiónico (CEC, *Cation Exchange Capacity*) le confiere a las zeolitas una alta aplicabilidad en la industria como intercambiadores iónicos en el tratamiento de agua para la eliminación de amonio, fosfatos o metales pesados principalmente. Además, debido a su estructura de canales abiertos y vacíos pueden ser usadas como tamices moleculares en la absorción de moléculas gaseosas como  $SO_x$  o  $CO_x$  y como catalizadores.

En este trabajo la síntesis de *Faujasita* se efectuó haciendo uso de la fusión alcalina previo al tratamiento hidrotérmico a partir de cenizas volantes y clinker natural. En el contexto colombiano se han llevado a cabo la síntesis de materiales zeolíticos a partir de clinker natural que es un residuo de la

explotación de carbón generado a partir de la combustión natural de los mantos de carbón como consecuencia de la alteración térmica, dando como resultado la obtención de diferentes tipos de materiales tales como *Sodalita*, *Cancrinita*, *Filipsita* y *Faujasita*. Esto permite plantear el uso de estos residuos (clinker natural y ceniza volante) para mitigar problemas ambientales. De ahí la importancia de conocer el proceso de formación de zeolitas a partir de estos materiales, ya que permitirá mostrar cómo pueden contribuir a reducir los crecientes problemas ambientales que diariamente se generan en nuestro planeta y que hasta hoy sólo son considerados como recursos potenciales.

Para conocer tanto la ceniza volante y el clinker natural como los productos sintetizados se utilizaron técnicas analíticas como difracción y fluorescencia de rayos X (DRX y FRX), espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

## 2. MARCO DE REFERENCIA

### 2.1 MARCO DE ANTECEDENTES

Las zeolitas pueden ocurrir en depósitos naturales generalmente asociadas con la alteración de rocas volcánicas vítreas o pueden sintetizarse a partir de una gran variedad de materias primas con presencia de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La síntesis de zeolitas a partir de los reactivos químicos es un procedimiento costoso, por lo cual se ha venido promoviendo el uso de materias primas (aluminosilicatos) de bajo costo, entre los cuales se incluyen los sub-productos de la industria del carbón. Los sub-productos de combustión del carbón producidos en centrales térmicas (cenizas volantes), están compuestos generalmente por más de un 70% de material vítreo aluminosilicatado. Esta composición los hace potencialmente utilizables en obras de ingeniería civil o alternativamente como rellenos inertes en minería, así como adsorbentes, inmovilizadores, fuente alternativa en la extracción de Al, Fe, Si, Ge, Ga, V y Ni, y aditivos en suelos. Las cenizas volantes se caracterizan por una distribución granulométrica fina y altos contenidos en aluminio y silicio y en fases reactivas. Debido a estas propiedades, las cenizas volantes son una excelente materia prima para la síntesis de zeolitas mediante activación hidrotérmica alcalina.

El método clásico de síntesis hace referencia a la conversión hidrotérmica de cenizas volantes en zeolitas, el cual ha sido documentado por varios autores (Höller and Wirsching, 1985; Mondragón *et al.*, 1990; Rayalu *et al.*, 2001; Querol *et al.*, 2002; Murayama *et al.*, 2002), aunque recientemente se han desarrollado tratamientos más sofisticados para mejorar este método, los cuales incluyen, entre otros, la fusión alcalina previo al tratamiento hidrotérmico (Shigemoto *et al.*, 1993), la síntesis asistida por microondas

(Querol *et al.*, 1997), y la síntesis en condiciones de fusión sin adición de agua (Park *et al.*, 2001a, 2000b).

Querol *et al.* (2001) llevaron a cabo la síntesis de zeolitas a partir de 11 tipos de cenizas volátiles procedentes de diferentes lugares de España. La determinación del tipo y cantidad de fases cristalinas y material amorfo presente en las cenizas se determinó usando la técnica de difracción de rayos X, donde la variación en composición entre las once cenizas osciló entre un 3.2-29.4 % de *mullita*, 1.7-10.4 % de *cuarzo*, 0.3-4.5 % de *crystalita*, 0.2-2.6 % de *anhidrita*, 0.3-5.9 % de *hematita*, 0.3-5.0% de *magnetita*, 60.1-92% de *material amorfo* y en menores proporciones otra fases como *calcita* y *tringita*. Las condiciones de la reacción alcalina hidrotérmica fueron: soluciones de NaOH 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 y 5.0 M, relación solución/ceniza de 18 ml/g y calentamiento de 150 a 200°C durante 24 horas. Después del proceso de reacción se encontraron los siguientes materiales zeolíticos: *zeolita Na-P1*, *Herchelita*, *Analcima*, *Hidroxisodalita*, *Tobermorita*, *Filipsita*, *K-chabazita*, *Linde-F*, *Faujasita*, *Zeolita A*, *Hydroxicancrinita* y *Perliaita*.

Con el fin de conocer cómo se forman las zeolitas mediante una reacción alcalina hidrotérmica, Murayama y Yamamoto (2002) decidieron estudiar los cambios en las propiedades físicas y químicas de las cenizas durante la reacción. Se analizó la cantidad de  $\text{Si}^{4+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  disuelta en la solución alcalina, del mismo modo que la estructura cristalina, el aspecto superficial y la capacidad de intercambio iónico de las zeolitas sintetizadas. Las cenizas volantes con un alto contenido de *cuarzo* y *mullita* fueron suplidas por Denpatsu Coal Tech (planta industrial japonesa). Se utilizaron soluciones de NaOH con concentración de 0.5-4.0 M con un calentamiento de 60-120°C y un tiempo de reacción de hasta 24 horas. Para investigar el mecanismo de cristalización de las zeolitas, se analizó por difracción de rayos X la intensidad de las sustancias cristalinas obtenidas, se midió la cantidad de

$\text{Si}^{4+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  en la solución alcalina y se examinó consecutivamente mediante SEM (Scanning Electron Microscopy) la apariencia de las cenizas y de las zeolitas formadas. Según lo observado durante la reacción, el primer paso de la síntesis es la disolución de las cenizas volantes en un rango de temperatura de 20-120°C, la cual depende de la concentración de  $\text{OH}^-$  presente en la solución. En el siguiente paso, la reacción de condensación o gelación de los iones silicato y aluminato comienza a tomar lugar alrededor de los 100°C, haciendo que la concentración de  $\text{Al}^{3+}$  en la solución alcalina decrezca. Al proceder el período de condensación, el gel aluminosilicato empieza a transformarse en el cristal de zeolita. La cristalización de la zeolita ocurre antes de que la temperatura de reacción alcance los 120°C. El cristal de zeolita es visiblemente formado después de 2 horas de reacción a una temperatura constante de 120°C.

Wu *et al.* (2006), llevó a cabo la conversión hidrotérmica de cenizas volantes a zeolitas estudiando el efecto de algunos aditivos. La relación Si/Al fue ajustada mediante la adición de  $\text{NaSiO}_4$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$  el cual cambia el tipo y el valor CEC de la zeolita sintetizada. Al adicionar NaCl y NaF se concluyó que  $\text{Na}^+$  realza la cristalinidad de la zeolita, mientras que  $\text{F}^-$  favorece la disolución de la ceniza volante. Además, allí se comparó el efecto del sistema de reacción (abierto y cerrado) a temperaturas de 95 y 120 °C y soluciones de NaOH de 0.5, 1.0 y 2.0 M, obteniéndose el mejor rendimiento para la formación de la zeolita *NaP1* al trabajar con sistema abierto, 95°C, solución 2 M de NaOH, relación Si/Al de 2.9, relación líquido/sólido de 10 y tiempo de reacción de 24 h. En el 2008, Investigó los cambios en la composición química, mineralógica y la capacidad de intercambio (CEC) durante el proceso de síntesis partiendo de cenizas volantes chinas. La formación de zeolitas *NaP1*, *Hidroxisodalita* y *Chabazita*, y la estabilidad de la *Mullita* fue observada. Las mejores condiciones para obtener altos valores de CEC fueron (110 – 120°C, solución de NaOH 2 M, 2.5 ml/g y 8 – 46 h). Con las anteriores condiciones se obtuvo buen rendimiento de síntesis de *NaP1*. Con

concentraciones mayores a 2 M se produce *Hidroxisodalita* que presenta un tamaño de poro más pequeño (0.23 nm) y por tanto, disminuye el valor de CEC.

Los efectos de la baja relación sólido/líquido en la síntesis hidrotérmica de zeolitas a partir de cenizas volantes fue estudiada por Walek *et al.* (2008). Se observa que a valores bajos se presenta una mayor disolución de la ceniza al aumentar el tiempo de reacción, la concentración de la solución de NaOH y la temperatura. En este estudio, la temperatura de reacción fue cambiada durante la síntesis. La etapa de disolución de la ceniza volante fue conducida a 104°C, y después de cuatro horas la temperatura fue reducida a 80°C identificándose en el patrón de difracción la zeolita *NaP1* y picos de baja intensidad correspondientes a la mullita y cuarzo.

Benavidez y Mendoza (2007), llevaron a cabo la síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes provenientes de la termoeléctrica de Zipaquirá. La síntesis se realizó mediante el método convencional de ensayos de laboratorio a escala de gramos. Estos experimentos se realizaron en reactores cerrados de acero inoxidable utilizando diferentes agentes de activación (NaOH y KOH) y variando los parámetros de síntesis: concentración de activante (0.5 – 5 M), relación de solución activante/ceniza (18 ml/g), temperatura (150 – 200°C) y tiempo de activación (24 – 48 h). Los tipos de zeolita sintetizadas y sus mayores porcentajes fueron: *Zeolita W* (40.9 %), *Analcima* (65.4 %), *NaP1* (26.8 %), *Magakalsilita* (64.7 %). De las anteriores zeolitas la de mayor interés industrial es la *NaP1*.

Steenbruggen and Hollman (1998) realizan una búsqueda de la aplicabilidad de la zeolita *NaP1* enfocada en dos objetivos: uno, sus propiedades de adsorción; y dos, el comportamiento de lixiviación de los metales pesados presentes en la zeolita después de la adsorción. Con un producto zeolítico del 40 % en *NaP1*, primero determinaron las isotermas de adsorción para

$\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Y segundo, la serie de selectividad. Los resultados para la selectividad iónica fueron:  $\text{Ba} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} \approx \text{Zn} > \text{Co} > \text{Ni}$ .

Querol *et al.* (2006), estudia la inmovilización de metales pesados en suelos contaminados por trazas de Zn, Pb, As, Cu, Sb, Co y Ti, de Guadiamar Valley (España). En este estudio se utilizó la zeolita *NaP1* que fue sintetizada utilizando ceniza volante de la planta energética TETRUJEL. Este material fue aplicado manualmente utilizando diferentes dosis (10000, 15000 y 25000 Kg/hectárea) a 25 cm de la capa vegetal superior. Las muestras de suelo tratadas y controladas fueron analizadas uno y dos años después de la aplicación de la zeolita. Allí se encontró que el material zeolítico utilizado decrece considerablemente la lixiviación de Cd, Co, Cu, Ni y Zn. Esto es debido al incremento en el pH del suelo (3.3 a 7.6) por el material zeolítico y no por la capacidad de intercambio catiónico de este.

Font *et al.* (2008) realizan un estudio sobre el comportamiento de la síntesis de zeolitas por conversión directa, fusión alcalina y extracción de  $\text{SiO}_2$  utilizando dos tipos diferentes de ceniza volante: “*integrated coal gasification combined cycle (IGCC)*” y “*pulverised coal combustión (PCC)*”. Estos dos tipos de cenizas se caracterizan por tener un alto contenido de  $\text{SiO}_2$ . El rendimiento de síntesis de zeolitas y extracción de sílice fueron evaluados para los dos tipos de cenizas. Se encontró que por conversión directa se obtiene un buen rendimiento de síntesis de *NaP1* con valores de CEC entre 2.4 y 2.7 meq/g, mientras que la extracción de sílice se vio directamente influenciada en la composición química y mineralógica de las cenizas. La diferencia radica en que para IGCC, el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se encuentra principalmente en la fase vítrea soluble limitando la extracción de sílice con respecto al obtenido con PCC. En la ceniza volante PCC, el aluminio se encuentra en gran parte en la mullita, que es una fase cristalina insoluble, lo cual aumenta el rendimiento de extracción y evita la extracción simultánea de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$

que llevaría a la precipitación de material zeolítico indeseado en el residuo de extracción. Por este método de extracción de sílice obtuvieron zeolitas con altos valores de CEC entre 4.3 y 5.3 meq/g. Por el método de fusión obtuvieron materiales zeolíticos con valores de CEC entre 3.4 y 3.7 meq/g intermedios entre el método de fusión y por conversión directa.

Yaping *et al.* (2008) llevan a cabo la síntesis de zeolitas puras mediante la activación de la sílice y el aluminio de las cenizas volantes por fusión con carbonato de sodio previo al proceso de síntesis. Por este método se obtienen 3 tipos de zeolitas: NaP1, A y X, las cuales presentan valores de CEC entre 3.2 y 4.6 meq/g que las hace llamativas para la inmovilización de metales pesados y amonio. En este trabajo se utilizaron semillas de cristales de la zeolita a obtener durante el proceso de síntesis, para mejorar el grado de cristalinidad.

A pesar de que la síntesis de materiales zeolíticos a partir de cenizas volantes ha sido extensamente investigada a partir de métodos convencionales y tratamientos más sofisticados, existen escasos estudios sobre el uso de residuos de minería del carbón a escala global. Desde el trabajo pionero de Ríos *et al.* (2006), pocos esfuerzos han sido realizados anteriormente de usar el clinker natural procedente de Carbones del Cerrejón L.L.C. como material de partida en la síntesis de zeolitas. El clinker natural forma parte del material estéril que se obtiene como resultado de la explotación de carbón y los geólogos del carbón lo definen como una roca pirometamórfica generada como consecuencia de la alteración térmica del protolito sedimentario a partir de la combustión natural de mantos de carbón, el cual ocupa extensas áreas en toda la concesión minera de Carbones del Cerrejón L.L.C. La gran similitud de la composición química del clinker natural con las rocas volcánicas a partir de las cuales se originan las zeolitas naturales por actividad hidrotérmica post-magmática ha motivado intentos de transformar este geomaterial en zeolitas, lo que justifica el desarrollo de

futuras investigaciones en el campo de la síntesis de nuevos materiales con potenciales aplicaciones industriales. Aunque su potencial aplicación podría consumir solo una pequeña parte del clinker natural generado por la combustión del carbón, los productos finales (zeolitas) obtenidos podrían alcanzar un valor agregado mucho más alto que el que presenta en las aplicaciones que actualmente el clinker natural tiene en la industria carbonífera de nuestro país.

Nuevas investigaciones realizadas por Ríos y colaboradores (Ríos *et al.*, 2008b, 2008c, 2008d) indican que diferentes tipos de materiales zeolíticos (*Sodalita*, *Cancrinita*, *Filipsita* y *Faujasita*) pueden obtenerse a partir de clinker natural. Recientemente, Sandoval *et al.* (2009) sintetizaron *Analcima* casi pura y con un alto grado de cristalinidad a partir de clinker natural, optimizando las condiciones experimentales utilizadas por Ríos and Williams (2008a).

Las zeolitas sintetizadas son de gran importancia en aplicaciones industriales, principalmente como intercambiadores iónicos, tamices moleculares, adsorbentes y catalizadores. Como adsorbentes de bajo costo y alta eficiencia, estas pueden aplicarse en la mitigación de problemas ambientales, particularmente en el tratamiento de efluentes contaminados. El uso de zeolitas en la descontaminación de aguas residuales ha sido evaluado por un gran número de grupos de investigación y la remoción de metales pesados de aguas residuales ha sido probada extensivamente.

Juan *et al.* (2002) evaluaron y compararon la capacidad de intercambio de un material zeolítico (zeolita *NaP1* como el componente principal activo) con un intercambiador ácido débil comercial (*Amberlita* IRC-50). La capacidad de intercambio fue evaluada para diferentes cationes presentes en aguas negras:  $\text{NH}_4^+$  (aguas negras urbanas) y  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  (Residuos de baños electrolíticos). La capacidad de retención para  $\text{NH}_4^+$  fue más alta en la zeolita

(0.7 meq/g) que en la *Amberlita* (0.21 meq/g). Para los demás cationes se obtuvieron los siguientes resultados: Para la zeolita *NaP1* (1.16 meq  $Pb^{2+}$ /g, 1.45 meq  $Zn^{2+}$ /g y 1.5 meq  $Cr^{3+}$ /g) y para *Amberlita* (0.32 meq  $Pb^{2+}$ /g, 0.25 meq  $Zn^{2+}$ /g y 0.35 meq  $Cr^{3+}$ /g).

Wu *et al.* (2008), realiza un estudio sobre la capacidad de retención de Cr (III) de 14 zeolitas sintetizadas a partir de diferentes cenizas volantes. Se encuentra que las zeolitas presentan una mayor habilidad para remover Cr (III) que las cenizas volantes debido a su mayor valor de CEC y la alta capacidad de neutralización ácida que estas presentan. Esta capacidad de neutralización se observó cuando a una solución de  $CrCl_3$  (pH 3.30) se le agregó cierta cantidad de zeolita y su pH incrementó. Además, esta capacidad de neutralización incrementa al aumentar el contenido de CaO en las cenizas volantes y las zeolitas. También, se estudió la influencia del pH en la inmovilización de Cr (III) por zeolitas. Ya que el mecanismo de remoción de cromo se da mediante intercambio iónico y precipitación como hidróxido de sodio, vemos que a valores de pH por encima del rango de solubilidad (4.71) la eficiencia de remoción de cromo se aprovecha 100 % debido a la precipitación de  $Cr(OH)_3$  mientras que por debajo de 4.71 el cromo compite con otros cationes por los sitios negativos de las zeolitas, siendo la eficiencia de remoción menor.

La gestión de residuos de la industria del carbón deberá plantear tres alternativas posibles y simultáneas, reducción, reutilización y reciclaje. La estrategia del tratamiento de estos residuos deberá considerar que estos representan un recurso potencial el cual podría ser explotado y no simplemente un problema a resolver. Por lo tanto, estos residuos podrían ser estudiados no sólo con relación a su origen sino también a su uso potencial como indicador de los recursos del carbón.

En el presente estudio se pretende llevar a cabo el reciclaje de residuos asociados a la industria del carbón (por la explotación de carbón o por la combustión de este en centrales termoeléctricas), en la síntesis de zeolitas. La valorización y caracterización de los residuos de la industria del carbón suministrará información de gran utilidad para establecer su potencial como materias primas en la síntesis de materiales zeolíticos tipo *Faujasita*. El desarrollo de la presente investigación brindaría dos grandes posibilidades: la reducción del volumen de residuos generados por la industria del carbón y la mitigación del impacto ambiental a partir de su transformación en materiales de gran aplicación industrial.

## **2.2 MARCO TEÓRICO**

**2.2.1 Residuos de combustión del carbón.** El carbón está constituido por componentes orgánicos y componentes inorgánicos (fases minerales) procedentes de la acumulación de restos vegetales y materia mineral en cuencas sedimentarias, y así como en su posterior evolución durante el enterramiento y diagénesis (Umaña, 2002).

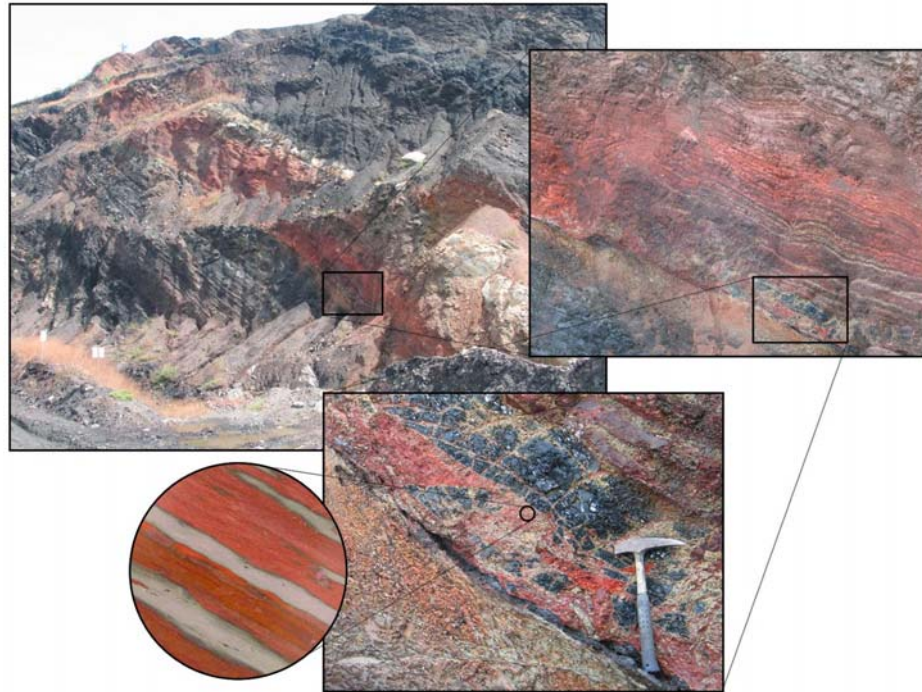
En una central térmica alimentada con carbón, el proceso de combustión se realiza en la caldera, donde la energía interna de las materias primas se libera generando calor. La mayor parte de las centrales eléctricas utilizan el carbón para producir vapor de agua a alta temperatura y presión; y éste produce un movimiento en las turbinas que, a su vez genera corriente eléctrica. Todo proceso de combustión genera un impacto ambiental y en particular el de los carbones, con la producción de residuos sólidos que pueden causar problemas ambientales como lo son las cenizas volantes. Estos problemas no solo afectan a la ordenación del territorio sino que, provocan riesgos de generación de polvo y de contaminación de aguas por lixiviación. De acuerdo con la *European Association for Use of the By-*

*Products of Coal-Fired Power Stations* (ECOBA, 2008), los productos de la combustión del carbón (CCPs) se producen en las centrales térmicas que quema el carbón, ya sea duro o lignito. Debido a los componentes minerales del carbón y a la técnica de combustión, se tienen cenizas volantes (FA), cenizas de fondo (BA), escoria de calderas (BS) y las cenizas de combustión en lecho fluidizado (FBC) como productos de combustión, así como los productos de la desulfuración del gas de combustión (mayoritariamente constituidos por sulfato cálcico, yeso), que no son residuos de combustión propiamente dichos, sino que son subproductos del tratamiento de gases.

Otro residuo asociado a la industria del carbón es el clinker natural que incluye una variedad de rocas térmicamente afectadas por pirometamorfismo.

**2.2.1.1 Clinker.** El clinker es una roca pirometamórfica generada como consecuencia de la alteración térmica del protolito sedimentario a partir de la combustión natural de mantos de carbón (Figura 1). Aunque muchas cuencas carboníferas contienen este tipo de rocas, existe escasa información con relación a datos cuantitativos que hayan sido obtenidos de estas, y casi nula respecto a sus condiciones de formación. La mineralogía del clinker depende de variables físicas y químicas que incluyen la composición química del protolito sedimentario, la temperatura, el grado de fusión y el estado de oxidación, entre otros, y el grado al cual uno o más de estos factores afecta la estabilidad de las fases minerales que puede variar a escala microscópica. Sin embargo, algunas observaciones de campo y petrográficas combinadas con datos analíticos pueden ayudar a deducir la importancia relativa que tendrían dichos factores.

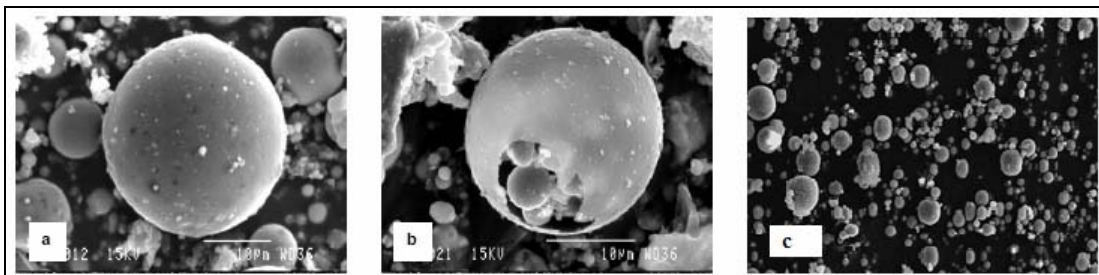
**Figura 1. Aspecto geológico del clinker natural en el depósito de carbón del Cerrejón, La Guajira (Colombia) (Ríos, 2008)**



**2.2.1.2 Ceniza volante.** Es un fino polvo granular (Figura 2c) que está compuesto generalmente por un aglomerado de microesferas (cenosferas y pleurosferas) de hasta cientos de  $\mu\text{m}$  de diámetro. Estas microesferas están constituidas principalmente por Al y Si con cantidades menores de Fe, Na, K, Ca, P, Ti y S. Las cenosferas son ligeras, inertes, compuestas principalmente de sílice y alúmina con una densidad relativa  $<1.0 \text{ Kg dm}^{-3}$ . Al lado de estas suelen encontrarse además fragmentos compactos irregulares vítreos y trozos esponjosos irregulares. Estas cenosferas pueden presentar otras esferas más pequeñas en su interior, en este caso, se denominan pleurosferas (Figura 2a y 2b) (Querol *et al.*, 2002). Los principales compuestos minerales de las cenizas volantes son aluminosilicatos amorfos (vítreos), pero también están presentes minerales cristalinos como mullita, cuarzo, hematita, magnetita, cal, anhidrita y feldespatos. Estas cenizas son obtenidas por precipitación electrostática o mecánica del polvo arrastrado por

los gases que se escapan de la quema del carbón a 1100 - 1400 °C, tienen propiedades pozzolánicas (Wu *et al.*, 2008; Querol *et al.*, 2002) y están compuestas esencialmente de sílice (SiO<sub>2</sub>) y alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**Figura 2. Aspecto de una a) cenosfera y b) pleurosfera presentes en las cenizas volantes. c) Morfología de las cenizas volantes. (Umaña, 2002)**

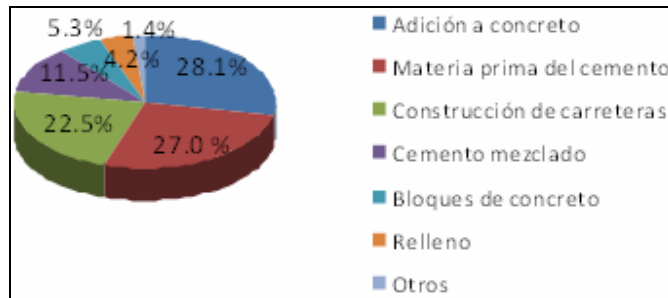


Según ECOBA, dentro de la Unión Europea, la utilización de cenizas volantes en la industria de la construcción es actualmente alrededor de 48% y para las cenizas de fondo en torno a un 45%, mientras que la tasa de utilización de escorias es de 100%..

Un gráfico sobre la utilización de estas en la industria de la construcción y en la minería subterránea en el 2005 se muestra en la Figura 3.

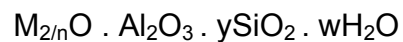
Otros usos de las cenizas volantes en diversos campos pueden ser: Estabilización de suelos, recultivación de paisajes, fertilización del suelo, producción de geopolímeros, se aplica como relleno, en la industria de la construcción (cerámica y la producción de hormigón), como capa inferior en la construcción de carreteras. Algunas obras también se centran en la utilización de cenizas volantes como un material de adsorción barato para la purificación de aguas. Esta última propiedad puede ser aumentada por la conversión de las cenizas volantes a materiales zeolíticos (Derkowski *et al.*, 2006; Wu *et al.*, 2008; Querol *et al.*, 2002).

**Figura 3. Utilización de las cenizas volantes en la industria de la construcción y en minería subterránea en Europa en el 2005, 21 millones de toneladas utilizadas. (ECOBA, 2008)**



Debido a estas estadísticas y a las restricciones medioambientales, se intenta estudiar cómo hacer de las cenizas volantes un material aprovechable industrialmente.

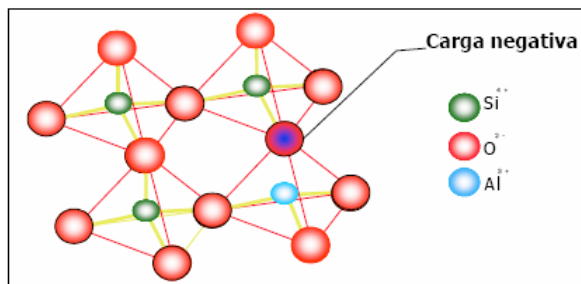
**2.2.2 Zeolitas.** Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de elementos de los grupos 1 y 2, en particular, Na, K, Mg, Ca, Sr y Ba. Su fórmula empírica es la siguiente (Moreno, 2002; Benavides, 2007):



Donde, M representa el ion intercambiable, n su estado de oxidación, y es 2 o mayor y w representa el agua contenida en los orificios de la zeolita.

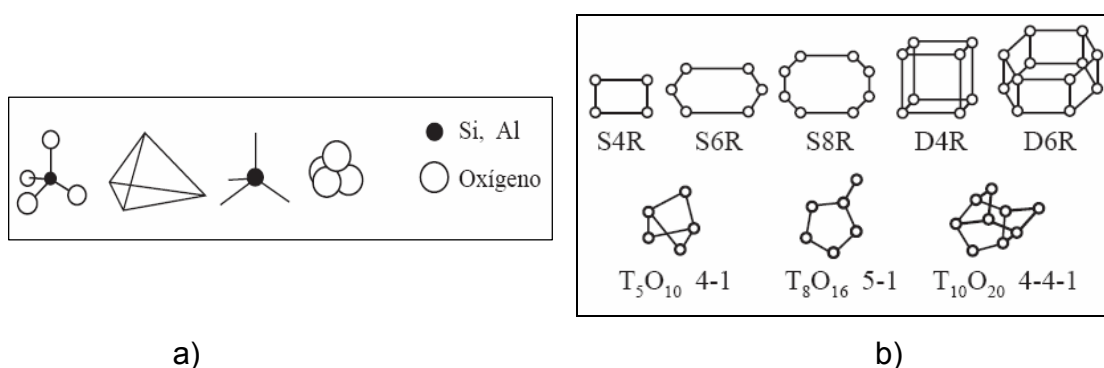
La unidad básica de la estructura de una zeolita son los tetraedros de  $[SiO_4]^{4-}$  y  $[AlO_4]^{5-}$  que se unen entre sí compartiendo sus átomos (Figura 4). La sustitución de Si (IV) por Al (III) es la responsable de la carga negativa de la estructura (Querol *et al.*, 2002) lo cual le confiere a las zeolitas su propiedad especial de intercambiar cationes y absorber moléculas en los canales vacíos resultantes de la red tridimensional que forman los tetraedros.

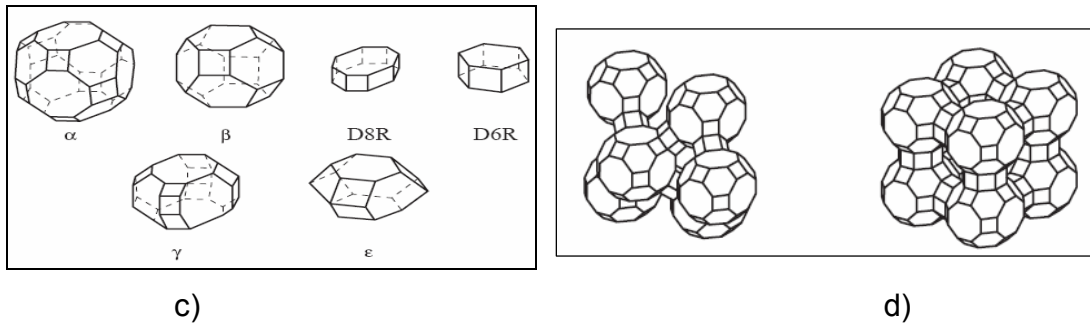
**Figura 4. Balance de carga negativa en la estructura tetraédrica de una zeolita (Querol *et al.*, 2002)**



La unión de varios tetraedros (unidades primarias) a través de sus vértices da una amplia variedad de unidades secundarias, las cuales se interconectan formando una gran diversidad de poliedros o unidades terciarias, que se vuelven a interconectar formando el definitivo retículo tridimensional infinito. En la Figura 5 se representa las unidades primarias, secundarias y terciarias, así como la estructura final de dos zeolitas.

**Figura 5. Unidades utilizadas en la descripción de las estructuras cristalinas de las zeolitas. a) unidades primarias. b) unidades secundarias. c) unidades terciarias. d) estructuras de zeolitas (Sanchez, 1994)**





La estructura tridimensional contiene canales y huecos interconectados, ocupados por moléculas de agua y cationes susceptibles de generar fenómenos de intercambio iónico. El agua se puede eliminar, en general de forma reversible, por aplicación de calor; de esta forma se mantiene intacta la estructura cristalina, junto con la red de microporos que puede, en algunos casos, representar el 50% del volumen del sólido cristalino (Sánchez, 1994).

**2.2.2.1 Aplicaciones de las zeolitas.** Una de las características más interesantes de las zeolitas es su capacidad para actuar como tamices moleculares dada su propiedad de retener otras moléculas dentro de su estructura.

Como una consecuencia de esta propiedad estructural las zeolitas tienen un ancho rango de aplicaciones industriales, principalmente basadas en (Sánchez, 1994):

- Adsorción: Se observa que, actualmente, todas las aplicaciones de las zeolitas como adsorbentes se agrupan en dos categorías:
  1. Procesos de purificación, que dependen en general de la selectividad superficial hacia moléculas polares o polarizables como  $H_2O$ ,  $CO_2$ , etc.
  2. Separaciones por tamaños, basadas en los principios de tamizado a escala molecular.

Muchos procesos de purificación también suponen un tamizado molecular, ya que la selección de una zeolita como adsorbente implica la existencia de un tamaño de poro determinado que sirve para excluir moléculas que pueden ser potencialmente coadsorbidas.

- Catálisis: Durante los años cincuenta se realizaron una serie de hallazgos que han permitido la aplicación de zeolitas en reacciones catalíticas de hidrocarburos, reconociendo las propiedades ácidas de las zeolitas X e Y en sus diferentes formas (protonadas o con cationes metálicos multivalentes) y las propiedades selectivas de la zeolitas A.

Desde 1962 se ha desarrollado de forma importante el craqueo catalítico mediante zeolitas, tanto en lo que se refiere al material, como al proceso. Otros procesos industriales que utilizan zeolitas como catalizadores son el hidrocraqueo catalítico y la isomerización de parafinas. Ambos están basados en la existencia de centros activos muy ácidos y en la selectividad relacionada con las fuerzas de adsorción muy grandes en el interior de las zeolitas; se utilizan zeolitas en forma ácida, hidrotermalmente estables y de gran tamaño de poro.

- Intercambio iónico: Esto se debe al exceso de carga negativa originada por la sustitución de Si (IV) por Al (III). Para compensar esta carga negativa, las zeolitas incorporan en su estructura cationes como  $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$  los cuales pueden ser intercambiados por otros cationes en base a la selectividad iónica (Wu *et al.*, 2008, Juan *et al.*, 2002).

La aplicación actual más importante de las zeolitas, basadas en las propiedades de intercambio iónico, es su uso en los detergentes como secuestrante del ión  $\text{Ca}^{2+}$  para producir el ablandamiento del agua. Ello es debido fundamentalmente a dos factores:

- a) La necesidad de sustituir los fosfatos, que se venían utilizando en la composición de los detergentes, como secuestrante del ión  $\text{Ca}^{2+}$ , por

otros componentes no contaminantes, ya que la presencia de iones fosfato favorece la proliferación de algas rojas en las aguas del mar.

b) El empleo de zeolitas en la composición de detergentes no exige una ulterior regeneración. Dado que su coste es inferior al de las resinas de intercambio iónico, hace ventajosa su utilización con esta finalidad hasta el punto de que la zeolita A se viene utilizando en porcentajes del orden del 20% en peso en la formulación de detergentes.

Además, una de las aplicaciones más prometedoras es el uso de las zeolitas sintetizadas de cenizas volantes para la purificación de lodos y agua de metales pesados (Derkowski *et al.*, 2006; Umaña, 2002; Moreno, 2002).

**2.2.2.2 Síntesis de zeolitas.** Las cenizas volantes tienen gran similitud en composición química y propiedades físico-químicas con el material volcánico que es el precursor de zeolitas naturales. Las zeolitas son conocidas como materiales útiles que contienen una gran área superficial específica y capacidad de intercambio catiónico (CEC). Por esta razón, varios autores han experimentado en la síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes basados en la activación hidrotérmica alcalina de las cenizas volantes (Derkowski *et al.*, 2006; Wu *et al.*, 2008 y Querol *et al.*, 2002).

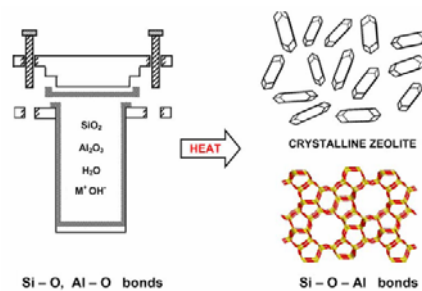
Todas las metodologías desarrolladas se basan en la disolución de las fases de las cenizas volantes que contiene Si y Al con soluciones alcalinas (principalmente soluciones de NaOH y KOH) y la posterior precipitación del material zeolítico (Querol *et al.*, 2002).

La síntesis hidrotérmica de zeolitas puede ser descrita de la siguiente manera y se encuentra esquematizada en la Figura 6 (Cundy *et al.*, 2005):

1. Los reactivos amorfos que contienen sílica y alúmina son mezclados juntos con una fuente de cationes, por lo general en medio básico (alto pH).

2. La mezcla de reacción acuosa es calentada, con frecuencia (para temperaturas de reacción por encima de 100 °C) en un autoclave cerrado.
3. Durante algún tiempo, después de haber aumentado la temperatura de síntesis los reactivos siguen siendo amorfos.
4. Después de pasar el periodo de inducción (paso 1 a 3), el producto cristalino zeolítico puede ser detectado.
5. Gradualmente, todo el material amorfo es reemplazado por una masa aproximadamente igual de cristales de zeolita (que son recuperados por filtración, lavado y secado).

**Figura 6. Síntesis hidrotérmica de zeolitas**



La metodología que se utilizará en este trabajo es la de fusión alcalina seguido por tratamiento hidrotérmico, que se basa en la fusión a altas temperaturas de una mezcla agente alcalino (NaOH o KOH) / materia prima (ceniza volante o clinker natural) que facilita la formación de silicatos y aluminatos de sodio solubles en agua que refuerzan la formación de zeolitas durante el tratamiento hidrotérmico después de la fusión (Keka *et al.*, 2004).

**2.2.3 Difracción de Rayos X.** La difracción de rayos X es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para elucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable. Los rayos X que más interesan en el campo de la cristalografía son aquellos que disponen de una longitud de onda próxima a 1 Å y corresponden a una

frecuencia de aproximadamente 3 millones de THz y a una energía de 12.4 keV, que a su vez equivaldría a una temperatura de unos 144 millones de grados.

Entre las técnicas más utilizadas en la difracción de rayos X se encuentran la de muestras policristalinas o técnica de polvo y la técnica de monocristal. La técnica de polvo es útil para estudiar aquellas especies o compuestos que no se presentan o no es posible obtener en forma de monocristales.

**Método de Polvo.** Cuando se coloca un cristal enfrente de un haz de radiación X, un plano se colocará exactamente en el valor correcto de  $\theta$  para reflejar; entonces, si rotamos el cristal alrededor de la dirección del haz incidente de rayos X de tal forma que el plano que causa la reflexión esté aún colocado en el ángulo  $\theta$  en relación al haz de rayos X, el haz reflejado describirá un cono con el cristal en el ápice del cono. Sin embargo, cuando no tenemos un cristal sino que tenemos un ciento de cristales cada uno de ellos colocado de tal forma que un plano está exactamente en el ángulo de reflexión correcto, con respecto al haz incidente, tendremos un ciento de haces incidentes cada uno dándonos un punto observable.

Si la muestra en polvo se coloca dentro del haz de rayos X, habrá muchos cristales en ese polvo que estarán en posición de reflejar el haz incidente y habrá un número suficiente de ellos para conseguir el efecto no de reflexión puntual, sino de una serie continua de reflexiones puntuales las cuales caerán a lo largo del arco del cono. Esta es la base del así llamado método de polvo o de Debye-Scherrer que es probablemente la técnica más comúnmente utilizada en cristalografía de rayos X.

**El difractómetro de polvo.** El difractómetro de polvo es un instrumento que registra la información en un detector electrónico de radiaciones y es operado con la ayuda de una computadora; este detector está dotado de un sistema

de movimiento continuo y uniforme que le permite deslizarse a lo largo del intervalo angular donde se producen las reflexiones de Bragg. El perfil de difracción sencillamente aparece formado por una serie de máximos de intensidad distribuidos en función de los valores angulares,  $2\theta$ , de las reflexiones que representan. Las alturas de estos máximos, o más, exactamente, sus áreas, constituyen magnitudes representativas de las intensidades de las reflexiones.

**Análisis cualitativo.** Cada sustancia produce siempre un diagrama de difracción característico, independientemente de que se encuentre en estado puro o formando parte de una mezcla de sustancias; realizado el proceso de búsqueda de picos, se continúa con la búsqueda por comparación con fichas preexistentes en el PDF (*Powder Diffraction File*) de la ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) que contiene información sobre más de 218.610 sustancias entre elementos, aleaciones, compuestos inorgánicos, orgánicos, minerales, etc.

**Análisis cuantitativo.** El método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos X con muy buenos resultados.

Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos X utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de rejillas (slits) utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración de haz de rayos X en la muestra, etc.). La función que

se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como  $S_y$  y se calcula con la siguiente fórmula:

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2$$

En esta función,  $y_{i(obs)}$  y  $y_{i(calc)}$  son las intensidades experimentales y calculadas en el punto  $i$  del patrón de difracción, respectivamente,  $W_i$  es el peso respectivo dado a estas intensidades mientras que la sumatoria es sobre todos los puntos del patrón de difracción.

El valor de  $S_y$  es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que  $S_y$  adopte el valor mínimo posible.

Algunas de las aplicaciones del método Rietveld son:

- Refinamiento de las coordenadas de los átomos y factores de ocupación.
- Análisis cuantitativo de fases cristalinas.
- Refinamiento de parámetros reticulares.
- Estudio de microdeformaciones.
- Análisis de textura.

**2.2.4 Fluorescencia de Rayos X.** Los electrones se encuentran en el átomo distribuidos en los distintos niveles y subniveles de energía. Los electrones se sitúan en estos niveles ocupando primero aquéllos de menor energía hasta colocarse todos; a este estado de mínima energía del átomo se le denomina estado fundamental. Si ahora bombardeamos estos átomos con un haz de electrones o con fotones de rayos X, una pequeña parte de la energía se invierte en la producción del espectro característico de rayos X de los elementos que componen la muestra bombardeada.

Si podemos identificar la longitud de onda o energía de cada una de estas radiaciones características, podremos conocer los elementos que componen la muestra, y si podemos medir sus intensidades, podremos conocer sus respectivas concentraciones.

**2.2.5 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier.** La región infrarroja abarca las regiones del espectro comprendidas entre los números de onda de 12800 a  $10\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, lo que corresponde a las longitudes de onda de 0.78 a 1000  $\mu\text{m}$ .

La espectrometría infrarroja tiene amplias aplicaciones en análisis cualitativo y cuantitativo. Su principal utilización ha sido la identificación de compuestos orgánicos, ya que los espectros correspondientes suelen ser complejos y contienen numerosos máximos y mínimos que pueden servir para realizar comparaciones.

**2.2.6 Microscopía Electrónica de Barrido.** La operación del SEM consiste de aplicar un voltaje entre la muestra y un filamento conductor, dando por resultado la emisión del electrón del filamento a la muestra. Esto ocurre en un ambiente de vacío que se extiende de  $10^{-1}$  a  $10^{-10}$  Torr. Los electrones son dirigidos a la muestra por una serie de lentes electromagnéticas. Las interacciones con la muestra que dan lugar a la emisión de electrones o de fotones ocurren mientras que los electrones penetran la superficie. Las partículas emitidas se pueden recoger con el detector apropiado para rendir la información valuable sobre el material. La imagen de SEM formada es el resultado de la intensidad de la emisión del electrón secundario para cada punto (x,y) durante el barrido del haz electrónico a través de la superficie.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

Para llevar el proceso de síntesis de zeolitas se tomaron como materiales de partida ceniza volante y clinker natural.

Las cenizas volantes utilizadas fueron obtenidas de la central termoeléctrica Martín del Corral Termozipa, ubicada en el municipio de Zipaquirá en el departamento de Cundinamarca. El clinker natural proviene de diferentes zonas del complejo minero El Cerrejón ubicado en el departamento de la Guajira.

#### **3.1 CARACTERIZACION DEL MATERIAL DE PARTIDA**

##### **3.1.1 Análisis Elemental por Fluorescencia de Rayos X.**

Las muestras de clinker y ceniza volante fueron homogenizadas para analizar una porción representativa de cada una de ellas. Cada muestra fue depositada en un portamuestra desechable de polipropileno, provisto con una película polimérica de  $C_3H_6$ . Fue utilizado un espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersa *Shimadzu EDX 800 HS* con un detector de estado sólido Si (Li), fuente de Rayos X de rodio, colimador de 10 mm sin filtro. La cuantificación de los elementos se realizó empleando el método de los Parámetros Fundamentales (*FP*) mediante el software *DXP-700E Versión 1.00 Rel. 014*. Este análisis se realizó en el centro de desarrollo productivo de joyería (CDP).

### 3.1.2 Caracterización Mineralógica por Difracción de Rayos X.

La muestra inicial de clinker en forma de roca fue pulverizada utilizando un molino de mortero marca Retsch modelo RM 100. Luego se realizó el cuarteo a la muestra original de cenizas volantes y clinker natural para después, disminuir manualmente el tamaño de partícula mediante un mortero de ágata y finalmente fue pasada a través de tamiz 400 mesh (38  $\mu\text{m}$ ). Por último, fueron montadas en un portamuestras mediante la técnica de llenado lateral, para hacerles el análisis mineralógico. (Figura7).

**Figura 7. Montaje de llenado lateral**



La toma de datos de difracción se realizó en un difractómetro marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB ubicado en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander. Las condiciones de trabajo para cada muestra se describen en la Tabla 1.

**Tabla 1. Parámetros de medida de DRX**

PARÁMETRO		DATOS
Radiación		CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )
Voltaje		40 KV
Amperaje		30 mA
Rango de medición		2 – 70° (2 $\theta$ )
Tiempo de muestro / paso		2 s
Intervalo de muestreo		0.02° (2 $\theta$ )
Monocromador		Grafito
Rendijas	DS	1°
	RS	0.3 mm
	SS	1°

Las muestras obtenidas en los pasos anteriores fueron medidas bajo las condiciones descritas en la Tabla 1 y caracterizadas a través el método de Hanawalt utilizando los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International centre for Diffraction Data* (ICDD).

### **3.1.3 Análisis Cuantitativo por el Método de Rietveld.**

Una vez realizado el análisis cualitativo de las muestras; se llevó a cabo el análisis cuantitativo por el Método de Rietveld de la siguiente manera:

**Preparación de las muestras.** Se prepararon mezclas de cada una de las muestras y el estándar de referencia (*corindón*) en relación de porcentaje en peso de 80:20. La mezcla fue transferida a pequeños viales de vidrio debidamente marcados y tapados herméticamente. Posteriormente, cada vial fue golpeado contra una superficie sólida (por ejemplo, una mesa de madera en este caso) por cerca de 10 minutos, mientras se rotaba lentamente. Este procedimiento hace que los dos componentes se mezclen sin aglomeración y favorezca de paso la homogenización. Finalmente las muestras fueron montadas en el portamuestras mediante la técnica de llenado lateral.

**Montaje de las muestras.** El tipo de montaje utilizado para cada una de las mezclas fue llenado lateral o de método de McMurdie.

**Refinamiento de Rietveld.** Los refinamientos para el análisis cuantitativo de fases fueron efectuados con el programa *Riqas* versión 5.0.7. (MDI, *Rietveld Quantitative Análisis and Whole Pattern Fitting*, 1999). El refinamiento fue llevado a cabo hasta el punto en que el procedimiento alcanzó la convergencia ajustando los siguientes parámetros: factores de escala, parámetros del background, constantes de celda, parámetros del ancho

máximo a la altura media del pico FWHM (U, V, W) para todas las fases, intensidad de la fase amorfa y posiciones atómicas.

Las fases que no se lograron refinar con éxito fueron aquellas que poseían reflexiones de muy baja intensidad y por lo tanto fueron eliminadas de dicho refinamiento. El progreso del refinamiento a su vez fue monitoreado, mediante la inspección del aporte de cada fase al patrón del gráfico de diferencias. Igualmente la calidad del ajuste entre los perfiles de difracción calculados y los observados fue evaluado utilizando los criterios de ajuste: factor  $R_p$  (*R-patrón*),  $R_{wp}$  (*R-patrón pesado*),  $R_B$  (R-Bragg) y el índice de bondad de ajuste (goodness of fit GOF)  $\chi^2$ .

Al finalizar el refinamiento de las diferentes mezclas, fue posible determinar la composición para cada una de las fases presentes en ellas, a través de los factores de escala refinados en el último ciclo del refinamiento. Estos valores son convertidos a sus respectivos porcentajes en peso e igualmente la cantidad de material amorfo fue cuantificada.

#### **3.1.4 Análisis por Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier**

La información de la composición del clinker natural, la ceniza volante y la Faujasita sintetizada fue confirmada por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier FT-IR, utilizando un espectrómetro marca Bruker, modelo Tensor 27, en la región de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.2 SÍNTESIS DE ZEOLITA TIPO FAUJASITA**

Una vez conocida la composición mineralógica del clinker natural y de la ceniza volante, se procedió a realizar los experimentos de síntesis de *Faujasita*. El procedimiento de síntesis se llevó a cabo por fusión alcalina

seguida de tratamiento hidrotérmico, utilizando como agente activante hidróxido de sodio. Adicionalmente, se estudió la influencia de la temperatura y el tiempo de reacción en el tratamiento hidrotérmico del proceso de zeolitización (Keka, 2004; Ríos, 2008a,b).

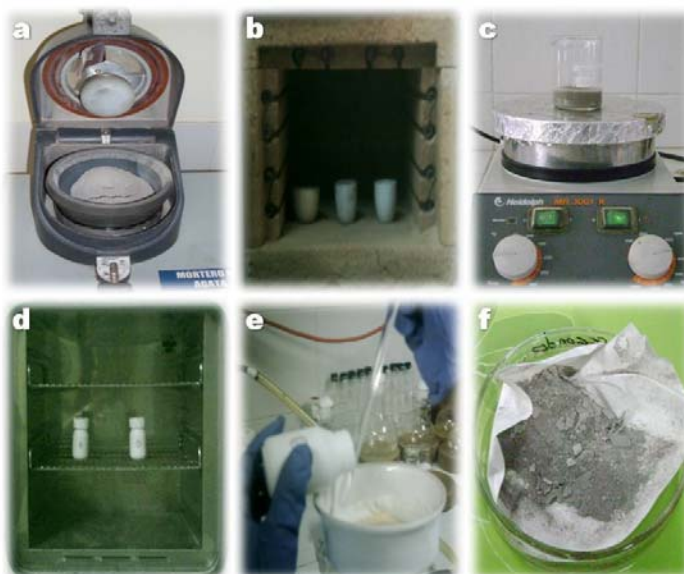
Inicialmente se mezcló en un molino de mortero marca Retsch modelo RM 100 NaOH en pellets (99% Aldrich) con ceniza volante o clinker natural manteniendo una relación activador alcalino/materia prima = 1.2, hasta obtener una mezcla homogénea (Figura 8a). La mezcla resultante se calcinó a 600 °C durante 1 h (Figura 8b). El producto alcalino fusionado se disolvió en agua (relación agua/producto alcalino fusinado = 5 ml/g), con agitación por 30 min hasta obtener un hidrogel homogéneo (Figura 8c), este gel de reacción se transfirió a un reactor de politetrafluoroetileno PTFE (Teflón) de 50 ml y se dejó en envejecimiento por 24 h. Para realizar el tratamiento hidrotérmico, se calentó entre 65 y 95 °C durante un rango de tiempo entre 6 y 96 horas (Figura 8d). Una vez terminado el proceso de calentamiento el material obtenido se filtró y se lavó con agua destilada hasta obtener un pH de 7 en el filtrado con el fin de remover el exceso de álcali (Figura 8e). Finalmente las muestras fueron secadas a 60 °C durante 1 h (Figura 8f). Las condiciones experimentales utilizadas en la transformación hidrotérmica del clinker natural y ceniza volante se relacionan en la Tabla 2.

**Tabla 2. Condiciones de síntesis y productos sintetizados. (CN, Clinker Natural; CV, Ceniza Volante; FAU, Faujasita; PHI, Filipsita; CHA, Chabazita; Qtz, cuarzo)**

Ensayo	Relación materia prima/NaOH		Fusión alcalina		Relación producto fusionado/agua	Tiempo de envejecimiento	Tratamiento hidrotérmico		Productos sintetizados
	CN:NaOH	CV:NaOH	T (°C)	t (h)	(g/ml)	(h)	T (°C)	t (h)	
1	1:1.2		600	1	3.0:15.0	24	65	6	Qtz
2	1:1.2		600	1	3.0:15.0	24	65	12	Qtz
3	1:1.2		600	1	3.0:15.0	24	65	24	FAU
4	1:1.2		600	1	3.0:15.0	24	65	48	FAU
5	1:1.2		600	1	3.0:15.0	24	65	72	FAU, PHI
6	1:1.2		600	1	3.0:15.0	24	65	96	FAU, PHI
7	1:1.2		600	1	3.0:15.0	24	80	6	Qtz
8	1:1.2		600	1	3.0:15.0	24	80	12	FAU
9	1:1.2		600	1	3.0:15.0	24	80	24	FAU, PHI
10	1:1.2		600	1	3.0:15.0	24	80	48	FAU, PHI
11	1:1.2		600	1	3.0:15.0	24	80	72	FAU, PHI
12	1:1.2		600	1	3.0:15.0	24	80	96	FAU, PHI
13	1:1.2		600	1	3.0:15.0	24	95	6	FAU, PHI
14	1:1.2		600	1	3.0:15.0	24	95	12	FAU, PHI
15	1:1.2		600	1	3.0:15.0	24	95	24	FAU, PHI
16	1:1.2		600	1	3.0:15.0	24	95	48	FAU, PHI
17	1:1.2		600	1	3.0:15.0	24	95	72	FAU, PHI
18	1:1.2		600	1	3.0:15.0	24	95	96	FAU, PHI
19		1:1.2	600	1	3.0:15.0	24	65	6	SOD, Qtz
20		1:1.2	600	1	3.0:15.0	24	65	12	SOD, Qtz
21		1:1.2	600	1	3.0:15.0	24	65	24	SOD, Qtz

Ensayo	Relación materia prima/NaOH		Fusión alcalina		Relación producto fusionado/agua	Tiempo de envejecimiento	Tratamiento hidrotérmico		Productos sintetizados
	CN:NaOH	CV:NaOH	T (°C)	t (h)	(g/ml)	(h)	T (°C)	t (h)	
22		1:1.2	600	1	3.0:15.0	24	65	48	FAU, SOD
23		1:1.2	600	1	3.0:15.0	24	65	72	FAU, SOD
24		1:1.2	600	1	3.0:15.0	24	65	96	FAU, CHA
25		1:1.2	600	1	3.0:15.0	24	80	6	SOD, Qtz
26		1:1.2	600	1	3.0:15.0	24	80	12	SOD, Qtz
27		1:1.2	600	1	3.0:15.0	24	80	24	FAU, SOD
28		1:1.2	600	1	3.0:15.0	24	80	48	FAU, SOD
29		1:1.2	600	1	3.0:15.0	24	80	72	FAU, SOD, CHA
30		1:1.2	600	1	3.0:15.0	24	80	96	FAU, SOD, CHA
31		1:1.2	600	1	3.0:15.0	24	95	6	PHI, SOD
32		1:1.2	600	1	3.0:15.0	24	95	12	FAU, SOD, CHA
33		1:1.2	600	1	3.0:15.0	24	95	24	FAU, SOD
34		1:1.2	600	1	3.0:15.0	24	95	48	FAU, SOD
35		1:1.2	600	1	3.0:15.0	24	95	72	FAU, SOD
36		1:1.2	600	1	3.0:15.0	24	95	96	FAU, SOD

**Figura 8. a) mezcla mecánica de NaOH con el material de partida; b) fusión NaOH/material de partida; c) agitación magnética del gel de reacción; d) calentamiento del gel de reacción; e) filtración del producto sintético; f) producto final después del secado**



### **3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS**

La caracterización se llevó a cabo utilizando las técnicas de difracción de rayos X (análisis cualitativo y cuantitativo por el método de Rietveld), espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier descritas anteriormente y microscopía electrónica de barrido (SEM) que se describe a continuación:

#### **3.3.1 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

Microscopio electrónico de barrido ambiental marca FEI modelo Quanta 200 del Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT) (Maracaibo, Venezuela), el cual presenta un dispositivo de emisión de campo FEG (Field emission Gun). Este equipo permite realizar observaciones en tres modos de operación diferentes: alto vacío, bajo vacío y condiciones ambientales,

dispone de detectores para la realización de imágenes de SE (secondary electrons) y BSE (back-scattered electrón microscopy). Las imágenes al SEM fueron tomadas utilizando las siguientes condiciones experimentales: magnificación = 20000-60000x, distancia de trabajo (WD) = 7.1-7.8, voltaje de aceleración (HV) = 14-30 kV, tamaño del haz (spot) = 2.5-3.5, modo SE, detector LFD.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSION

### 4.1 CARACTERIZACION DEL MATERIAL DE PARTIDA

El clinker natural y la ceniza volante tomados como materiales de partida para la síntesis de Faujasita se caracterizaron mediante las siguientes técnicas instrumentales: fluorescencia de rayos-X (FRX), difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR).

#### 4.1.1 Análisis Elemental por Fluorescencia de Rayos X.

La composición química del clinker natural (CN) y de la ceniza volante (CV) se presenta en la Tabla 3. Esta composición está dada en forma de óxido y expresada en porcentaje en peso.

**Tabla 3. Composición elemental del clinker natural y la ceniza volante**

%p/p	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si/Al
<b>CN</b>	68.151	19.441	5.935	2.328	1.548	1.073	0.955	0.216	0.163	0.043	3.50	3.09
<b>CV</b>	60.115	26.409	5.719	0.434	1.815	0.567	1.302	0.000	0.459	2.965	2.27	2.01

Según los resultados presentados en la tabla anterior, el clinker natural contiene altos contenidos de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con muy bajos contenidos de otros metales como magnesio (Mg), potasio (K) y calcio (Ca), y un alto contenido de hierro (Fe). La relación Si/Al es de 3.09, apropiada para la síntesis de zeolita tipo Faujasita.

La composición química de la ceniza volante utilizada en el presente estudio se muestra en la Tabla 3. La concentración de elementos mayoritarios es de gran importancia por su influencia en la potencial aplicación de las cenizas volantes y la concentración de algunos elementos traza pueden tener

importancia en cuanto al impacto ambiental en la utilización de estas. Según la Norma de ASTM C618 (*American Society for Testing and Materials*) (Moreno, 2002), las cenizas volantes pueden agruparse en dos grupos dependiendo de su composición y propiedades, las de carácter cementante catalogadas como de clase C y las de naturaleza puzolánica como de clase F. De acuerdo a esta clasificación la ceniza utilizada en este estudio se puede catalogar como de clase F, debido a que tiene  $\geq 70\%$  de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , con una relación Si/Al de 2.01 y bajos contenidos de azufre (S), potasio (K), titanio (Ti), calcio (Ca), fósforo (P) y magnesio (Mg).

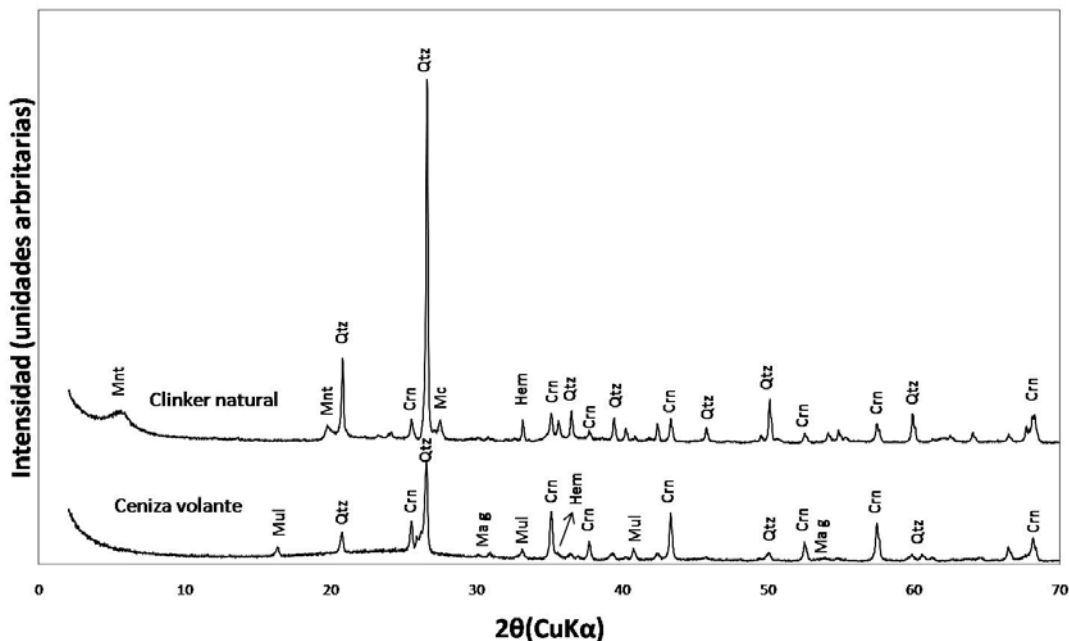
#### 4.1.2 Caracterización Mineralógica por Difracción de Rayos X

La caracterización mineralógica por DRX de la ceniza volante muestra que este material está compuesto principalmente por las fases cristalinas *cuarzo* ( $\text{SiO}_2$ ) y *mullita* ( $\text{Al}(\text{Al}_{0.83}\text{Si}_{1.08}\text{O}_{4.85})$ ), además de otras en menor proporción como *hematita* ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y *magnetita* ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). El clinker natural también está compuesto de *cuarzo* y *hematita*, además de *montmorillonita* ( $\text{Na}_{0.3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{2.4}\text{H}_2\text{O}$ ) y *microclina* ( $\text{K}(\text{Si}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_4\text{O}_8$ ). Estos dos materiales tienen una gran cantidad de material amorfo (Figura 9). El corindón es la sustancia utilizada como patrón en la cuantificación de las fases presentes en estos materiales.

Del análisis elemental por FRX se puede observar que la gran cantidad determinada de Silicio (Si) y Aluminio (Al) en el clinker natural y la ceniza volante se encuentra en parte presente en las fases cristalinas: *cuarzo*, *mullita*, *montmorillonita* y *microclina*. La cantidad restante la podemos encontrar en la parte amorfa de estos materiales, la cual es la parte más reactiva para la síntesis de zeolitas debido a la mayor facilidad con la que esta se disuelve durante el tratamiento hidrotérmico. En el presente trabajo se llevó a cabo la fusión alcalina previo al tratamiento hidrotérmico, pues de esta manera tanto el material cristalino como el material amorfo del clinker

natural y la ceniza volante son convertidos en compuestos solubles que facilitan la formación de zeolitas y se evita el residuo de fases cristalinas presentes en los materiales de partida en los productos zeolíticos obtenidos.

**Figura 9. Perfiles DRX de la ceniza volante y el clinker natural**



#### 4.1.3 Análisis Cuantitativo por el Método de Rietveld

El análisis cuantitativo se realizó con el fin de determinar con precisión numérica la proporción de cada una de las fases y expresar simultáneamente características particulares de las fases sencillas tales como: sistema cristalino, grupo espacial y constantes de celda (Pinilla, 2005).

En la Tabla 4 se muestran los mejores modelos estructurales utilizados para refinar los perfiles de difracción del clinker natural y la ceniza volante. Los modelos fueron escogidos en el análisis cualitativo mediante el uso de la PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).y utilizando como criterios las constantes de celda, el grupo espacial y las posiciones atómicas.

**Tabla 4. Datos cristalográficos de los modelos utilizados en el refinamiento del clinker natural y la ceniza volante.**

	ICSD	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Z
Qtz	200721	Trigonal	P3 <sub>1</sub> 21	4.9148 (5)	4.9148 (5)	5.4062 (9)	90	90	120	113,09	2.65	3
Qtz	174	Trigonal	P3 <sub>2</sub> 21	4.9134	4.9134	5.4052	90	90	120	113.01	2.65	3
Mc	38135	Triclinico	P-1	8.5784	12.96	7.2112	89.7	115.967	90.875	720.69	2.56	4
Mul	43298	Ortorrómbico	Pbam	7.584 (3)	7.693 (3)	2.890 (1)	90	90	90	168.61	3.1	2
Mag	84611	Cúbico	Fd-3m	8.375 (2)	8.375 (2)	8.375 (2)	90	90	90	587.43	5.23	8
Hem	64599	Trigonal	R-3c	5.0285 (7)	5.0285 (7)	13.736 (2)	90	90	120	300.79	5.29	6
Hem	22505	Trigonal	R-3c	5.0342 (3)	5.0342 (3)	13.7483 (4)	90	90	120	301.75	5.27	6
Mnt	(VIANI, 2002)	Triclinico	C2/m	5.18	8.98	15.00	90	90	90	---	---	-

- **Refinamiento por el método de Rietveld del Clinker Natural**

En la Tabla 5 se muestran los datos cristalográficos y el análisis cuantitativo de las fases obtenidas en el refinamiento del clinker natural.

Al realizar el refinamiento por el método de Rietveld (Tabla 5) se variaron un total de 52 parámetros: factores de escala, constantes de celda ( $a, b, c$ ), parámetros del ruido de fondo y parámetros de resolución del ancho medio ( $U, V, W$ ). Los valores residuales obtenidos en el refinamiento de las fases cristalográficas fueron:  $R_{WP} = 18.66\%$  y  $R_P = 7.47\%$  indicando que la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón son favorables,  $R_B$  (entre 3,36 y 11,67) señalando que los modelos escogido para cada fase son adecuados en cuanto a grupo espacial, parámetros de red y posición de los átomos. El valor de bondad del ajuste obtenido después del refinamiento es de 2,00 indicando una buena confiabilidad del ajuste.

El análisis cuantitativo de las fases presentes en el clinker natural expresado en fracciones de peso señala un alto contenido de material amorfo (46%), *cuarzo* ( $SiO_2$ ) (25,4%), *microclina* ( $KAlSi_3O_8$ ) (14,2%), *montmorillonita-Ca* ( $Ca_2Al_4Si_8O_{24}$ ) (11.1%) y en menor proporción *hematita* ( $Fe_2O_3$ ) (3,3%).

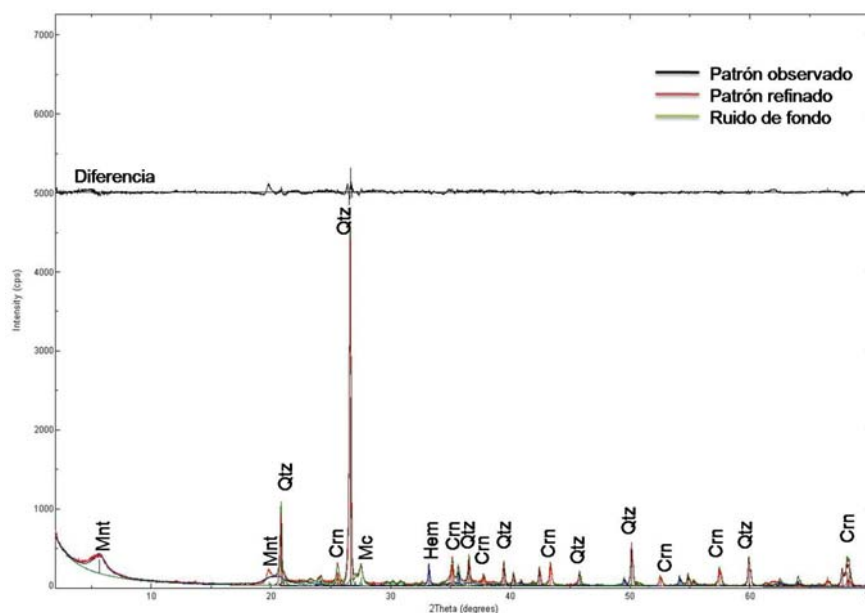
En la Figura 10 se muestra la gráfica del refinamiento del clinker natural. En color negro el difractograma que se obtiene experimentalmente, en color rojo el difractograma calculado con el modelo propuesto, en color verde la fase amorfa y en la parte superior la diferencia entre el difractograma experimental y el calculado. En la grafica se puede apreciar una buena correlación entre el perfil experimental y el calculado mediante el refinamiento.

**Tabla 5. Resultados del refinamiento del clinker natural**

		Cuarzo bajo*	Microclina (int)	Montmorillonita-Ca (VIANI, 2002)	Hematita	
ICSD		200721	38135	(VIANI, 2002)	64599	
Variables refinadas		52				
a (Å)		4.91556 (8)	8.536 (2)	5.16 (1)	5.0320 (1)	
b (Å)		4.91556 (8)	12.939 (2)	8.936 (5)	5.0320 (1)	
c (Å)		5.4060 (2)	7.223 (1)	15.59 (1)	13.7358 (9)	
$\alpha$ (°)		90	89.16 (2)	90	90	
$\beta$ (°)		90	116.17 (1)	90	90	
$\gamma$ (°)		120	91.94 (2)	90	120	
V (Å <sup>3</sup> )		113.125 (5)	715.7 (2)	719 (2)	301.21 (2)	
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )		2.646	2.583	1.839	5.282	
FWHM	Bajos ángulos	U	0.11 (1)	0.000000	0.000000	0.18 (1)
		V	-0.08 (1)	0.036612	0.000000	-0.135 (5)
		W	0.040 (2)	0.095048	1.82 (4)	0.035225
	Altos ángulos	U	0.04 (1)	---	---	---
		V	-0.006 (8)	---	---	---
		W	0.006 (1)	---	---	---
R <sub>B</sub> (%)		3.36	11.67	5.90	7.63	
R <sub>P</sub> (%)		7.47				
R <sub>WP</sub> (%)		18.66				
Ajuste de bondad (GOF)		2.00				
% DRX (Cuantitativo)*		25.4	14.2	11.1	3.3	
*Amorfo		46				

\*Para esta fase se utilizó la opción Split FWHM/shape que ajusta el ancho y la forma del pico a bajos y altos ángulos de  $2\theta$ .

**Figura 10. Difractograma refinado para el clinker natural**



- **Refinamiento por el método de Rietveld de la ceniza volante**

En la Tabla 6 se muestran los datos cristalográficos y el análisis cuantitativo de las fases obtenidas en el refinamiento de la ceniza volante.

El refinamiento de la ceniza volante se realizó del mismo modo que en el caso del clinker natural, variando los parámetros de estructura d, del perfil del pico y del ruido de fondo; para un total de 41 parámetros. Los valores residuales obtenidos en el refinamiento de las fases cristalográficas fueron:  $R_{WP} = 16,11\%$ ,  $R_P = 10,76\%$ ,  $R_B$  (entre 5,50 y 13,64) indicando que los modelos escogidos para cada fase son apropiados. El valor de la bondad del ajuste fue de 1,39 indicando una buena confiabilidad del ajuste.

El análisis cuantitativo de la ceniza volante expresa alto contenido de material amorfo (71%), mayor al encontrado en el clinker natural, *mullita* ( $Al_{1.83}Si_{1.08}O_{4.85}$ ) (15.8%), *cuarzo* ( $SiO_2$ ) (11,6%) y en menor proporción *magnetita* ( $Fe_3O_4$ ) (0.9%) y *hematita* ( $Fe_2O_3$ ) (0,6%).

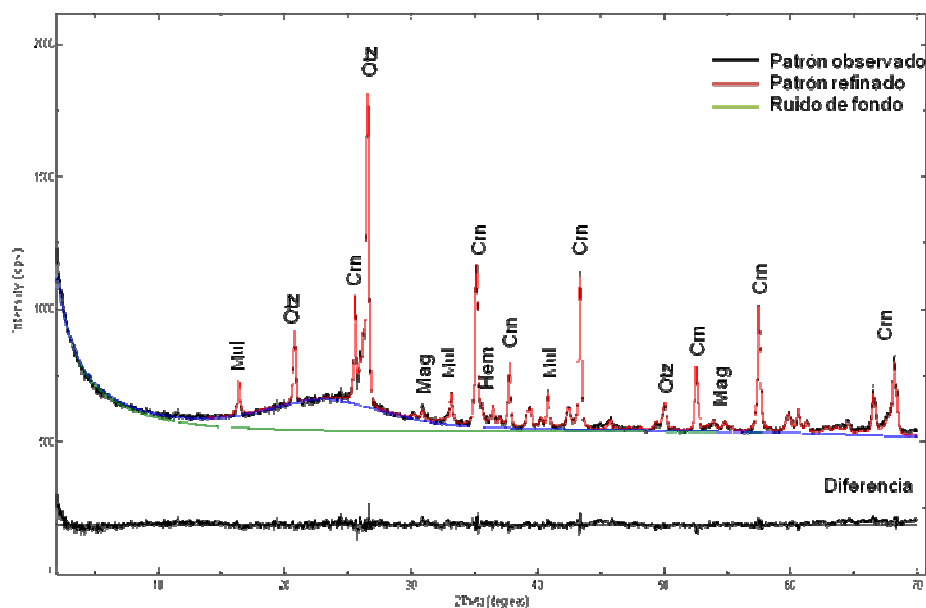
En la Figura 11 se presenta la gráfica del refinamiento de la ceniza volante. En color negro el difractograma que se obtiene experimentalmente, en color rojo el difractograma calculado con el modelo propuesto, en color verde la fase amorfa y en la parte inferior la diferencia entre el difractograma experimental y el calculado representando una buena correlación.

**Tabla 6. Resultados del refinamiento de la ceniza volante**

		Mullita*	Cuarzo*	Magnetita	Hematita
ICSD		43298	174	84611	22505
Variables refinadas		41			
a (Å)		7.5674 (9)	4.9183 (3)	8.3613 (5)	4.832 (5)
b (Å)		7.694 (1)	4.9183 (3)	8.3613 (5)	4.832 (5)
c (Å)		2.8861 (2)	5.4077 (8)	8.3613 (5)	14.72 (4)
$\alpha$ (°)		90	90	90	90
$\beta$ (°)		90	90	90	90
$\gamma$ (°)		90	120	90	120
V (Å <sup>3</sup> )		168.05 (3)	113.28 (2)	584.55 (6)	297.8 (9)
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )		3.109 (1)	2.642 (1)	5.262 (1)	5.34 (2)
FWHM	Bajos ángulos	0.993169	0.275032	0.993169	0.000000
		-0.15 (1)	-0.186870	-0.15 (1)	0.000000
		0.048217	0.069 (2)	0.048217	0.158921
	Altos ángulos	0.45 (2)	0.225802	0.45 (2)	---
		-0.229 (7)	-0.187340	-0.229 (7)	---
		0.048217	0.059 (1)	0.048217	---
R <sub>B</sub> (%)		8.31	5.50	8.31	5.50
R <sub>P</sub> (%)		10.76			
R <sub>WP</sub> (%)		16.11			
Ajuste de bondad (GOF)		1.39			
% DRX (Cuantitativo)*		15.8	11.6	0.9	0.6
*Amorfo		71			

\*Para esta fase se utilizó la opción Split FWHM/shape que ajusta el ancho y la forma del pico a bajos y altos ángulos de  $2\theta$ .

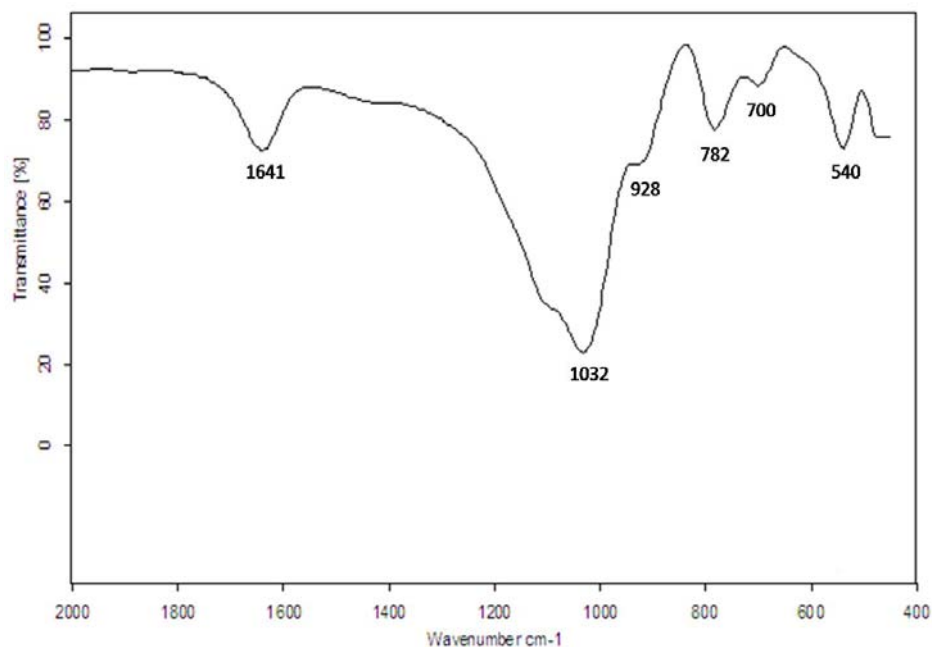
**Figura 11. Difractograma refinado para la ceniza volante**



#### **4.1.4 Análisis por Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier.**

En las Figuras 12 y 13 se presentan los espectros infrarrojos para el clinker natural y la ceniza volante, respectivamente. Las bandas  $1641$  y  $1635\text{ cm}^{-1}$  muestran la presencia de agua en estos materiales ( $\text{H}_2\text{O}$  *deformation mode*). Además, se observan bandas características de aluminosilicatos, a  $1032$  y  $1094\text{ cm}^{-1}$  se encuentran las bandas debidas a las vibraciones asimétricas de estiramiento T-O (T=Si o Al), las bandas a  $782$  y  $790\text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones simétricas de estiramiento T-O y son características para el cuarzo; otra banda característica para el cuarzo está a  $700\text{ cm}^{-1}$  y se presenta en el espectro para el clinker natural. Las bandas encontradas debidas al aluminio octaédrico en el espectro del clinker natural y la ceniza volante son  $540$  y  $577\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. La banda a  $489\text{ cm}^{-1}$  es característica para la mullita. El sumario de vibraciones es reportado en la Tabla 7.

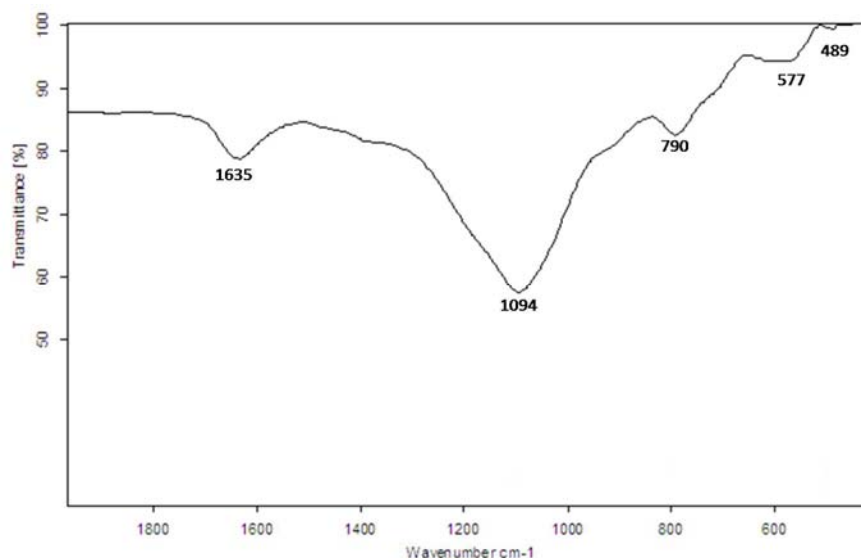
**Figura 12. Espectro infrarrojo para el clinker natural**



**Tabla 7. Principales bandas de los espectros FTIR del clinker natural y la ceniza volante**

Material de partida	H <sub>2</sub> O deformation mode	Estiramiento asimétrico T-O (T=Si o Al)	Estiramiento simétrico T-O (t=Si o Al)	Aluminio octaédrico
Clinker Natural	1641	1032	782	540
Ceniza Volante	1635	1094	790	577

**Figura 13. Espectro infrarrojo para la ceniza volante**



## 4.2 PRODUCTOS SINTETIZADOS

La síntesis de *Faujasita* fue investigada a partir de la evaluación de algunos parámetros que afectan su proceso de formación tales como: composición mineralógica del material de partida, temperatura y tiempo de tratamiento hidrotérmico.

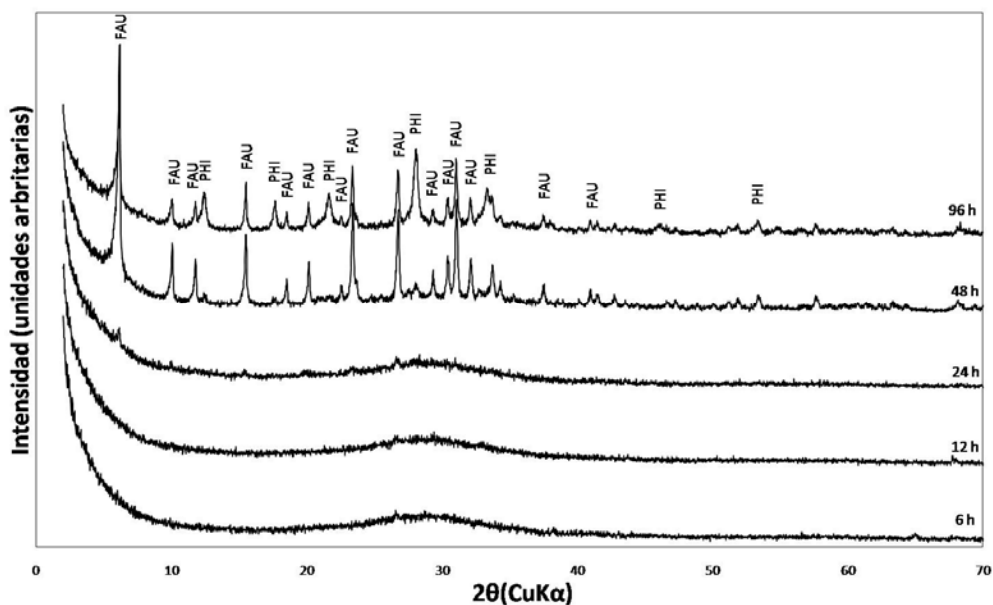
### 4.2.1 Síntesis de zeolita tipo Faujasita utilizando Clinker Natural

Las Figuras 14 a 16 muestran el efecto del tiempo y la temperatura en el tratamiento hidrotérmico después de llevar a cabo la fusión del clinker natural con NaOH. La principal fase cristalina obtenida fue la *Faujasita*  $((Na_2,Ca,Mg)_{3.5}(Al_7Si_{17}O_{48}) \cdot 32H_2O)$ , nuestra zeolita de interés a sintetizar, además se obtuvo *Filipsita*  $(Na_4KAl_5Si_{11}O_{32}(H_2O)_{10})$  como fase secundaria.

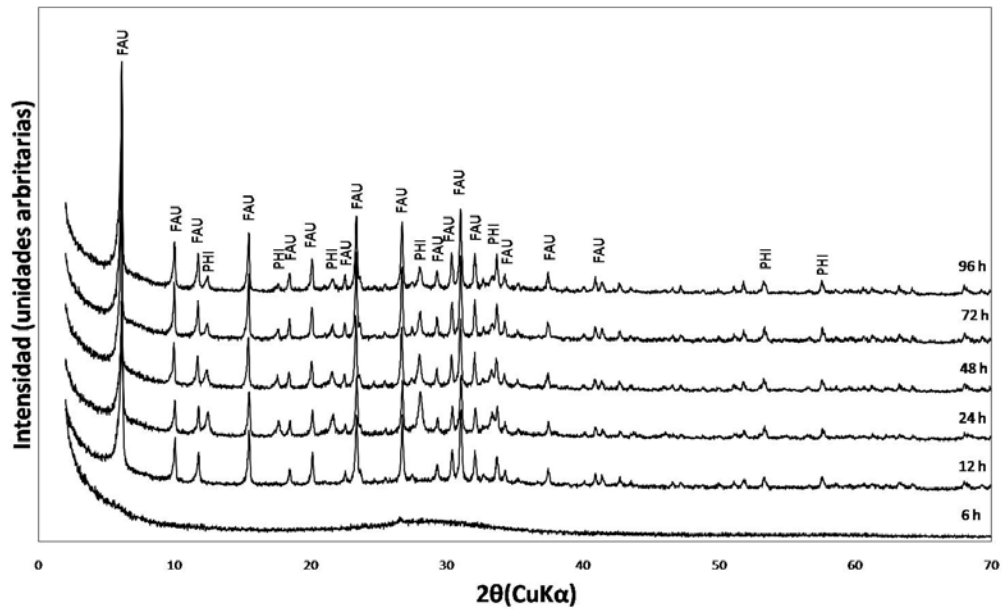
En la Figura 14 se presentan los perfiles de difracción de rayos-X para las síntesis llevadas a cabo a 65 °C (el difractograma a 65 °C y 72 horas de

tratamiento hidrotérmico se presenta en el Anexo A). El tiempo es variado de 6 a 96 horas. De los difractogramas se observa que a 12 horas no se ha llevado a cabo la activación alcalina del clinker natural por lo que no se da la formación de material zeolítico. Solo hasta las 24 horas de reacción se observó la aparición de algunos picos característicos de la *Faujasita* en  $2\theta$  de 6.093, 9.986, 15.40 y 26.66, que aumentan notoriamente en intensidad a 48 horas de reacción, donde además se encuentran algunos picos de baja intensidad correspondientes a la *Filipsita* en  $2\theta$  de 12.41, 17.69 y 28.07. Los perfiles de difracción resultado de las síntesis llevadas a cabo a 80 °C se muestran en la Figura 15. A 12 horas de reacción se observó un buen resultado con la obtención de *Faujasita* como fase única. En adelante, al aumentar el tiempo de reacción, la cantidad de *Faujasita* formada es mayor y la *Filipsita* que se formó inicialmente a 24 horas disminuye en intensidad. A 95 °C se forman conjuntamente las fases cristalinas correspondientes a *Faujasita* y *Filipsita*, Figura 16 (el difractograma a 95 °C y 12 horas de tratamiento hidrotérmico se presenta en el Anexo B).

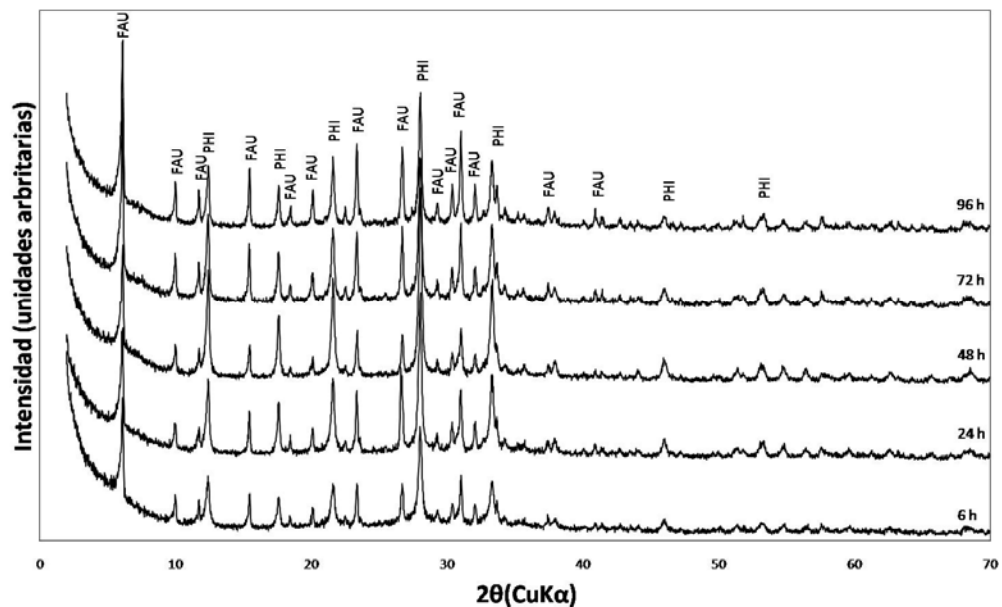
**Figura 14. Perfiles DRX de productos sintetizados a 65 °C de tratamiento hidrotérmico con clinker natural**



**Figura 15. Perfiles DRX de productos sintetizados a 80 °C de tratamiento hidrotérmico con clinker natural**



**Figura 16. Perfiles DRX de productos sintetizados a 95 °C de tratamiento hidrotérmico con clinker natural**

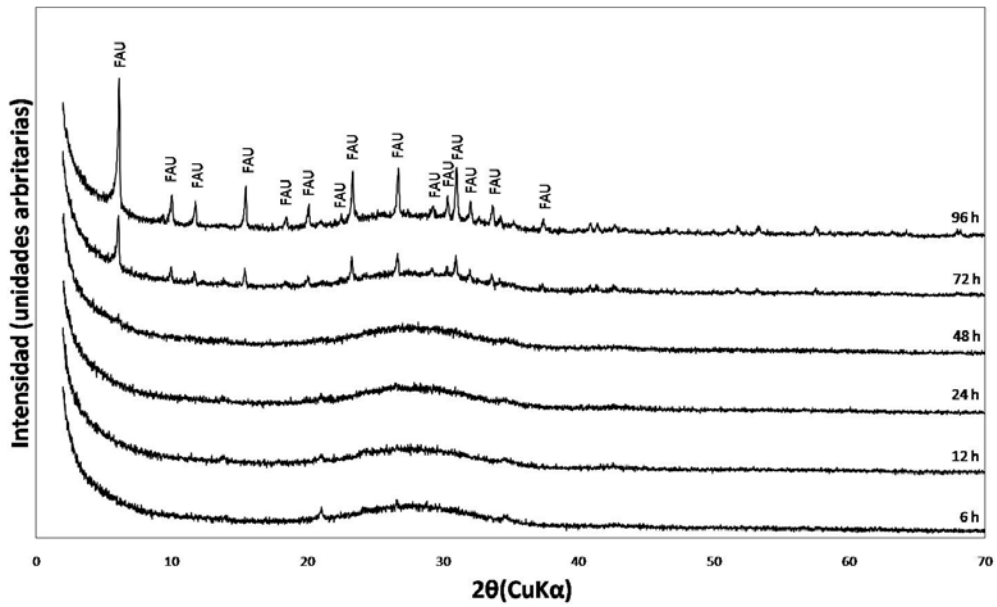


#### 4.2.2 Síntesis de zeolita tipo Faujasita utilizando Ceniza Volante

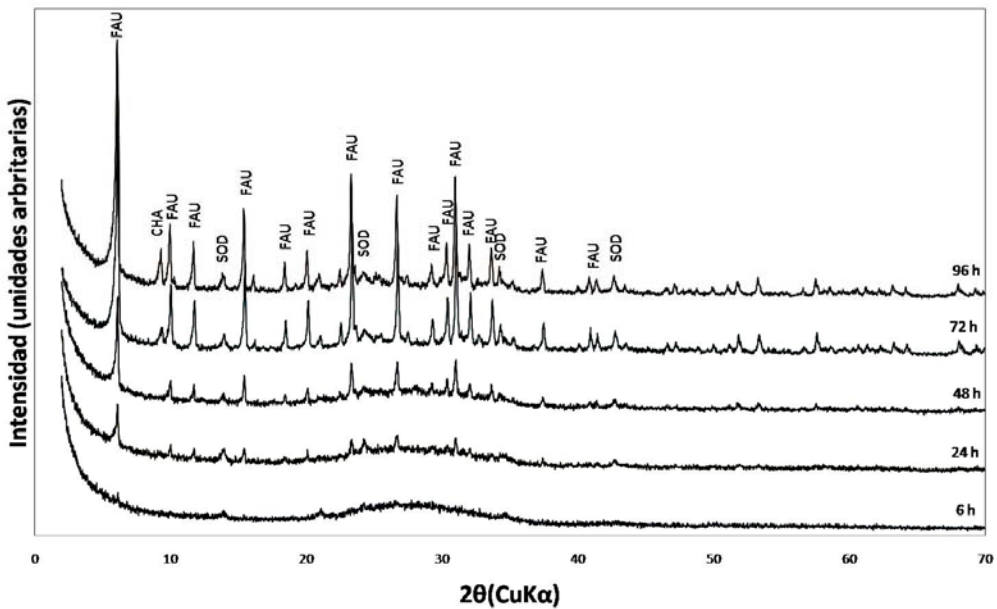
Los perfiles de difracción de los productos resultados de las síntesis a 65, 80 y 95 °C, temperatura del tratamiento hidrotérmico, son mostrados en las Figuras 17 a 19. En cada figura se muestra el efecto del tiempo de tratamiento hidrotérmico a cada temperatura trabajada.

De la Figura 17, se observa claramente que no hubo una buena activación después del paso de fusión, ya que solo hasta 72 horas de reacción se observa la formación de *Faujasita* con una intensidad muy baja de sus picos característicos en el perfil de difracción. A 96 horas de síntesis se obtiene *Faujasita* con una cantidad muy pequeña de *Chabazita* ( $Na_{39.8}Al_{70.4}Si_{41.2}O_{207.9}$ ). A 80 y 95 °C los resultados no son satisfactorios. Como se observa en las Figuras 18 y 19, además de obtenerse *Faujasita* se forman *Sodalita* ( $Na_{7.6}(Al_6Si_6O_{24})(CO_3)_{0.93}(H_2O)_{2.93}$ ) y *Chabazita* como fases secundarias (el difractograma a 80° y 12 horas de tratamiento hidrotérmico se presenta en el Anexo C). A 80 °C, al aumentar el tiempo de síntesis, la cantidad de *Faujasita* y *Sodalita* también se hace mayor; a 72 horas de reacción se forma *Chabazita*. Cuando se trabajó a 95 °C, los picos correspondientes a la *Faujasita* llegan a un máximo de intensidad a 48 horas y luego decrecen. La cantidad de *Sodalita* formada inicialmente a 6 horas de reacción disminuye hasta 48 horas y luego aumenta de nuevo.

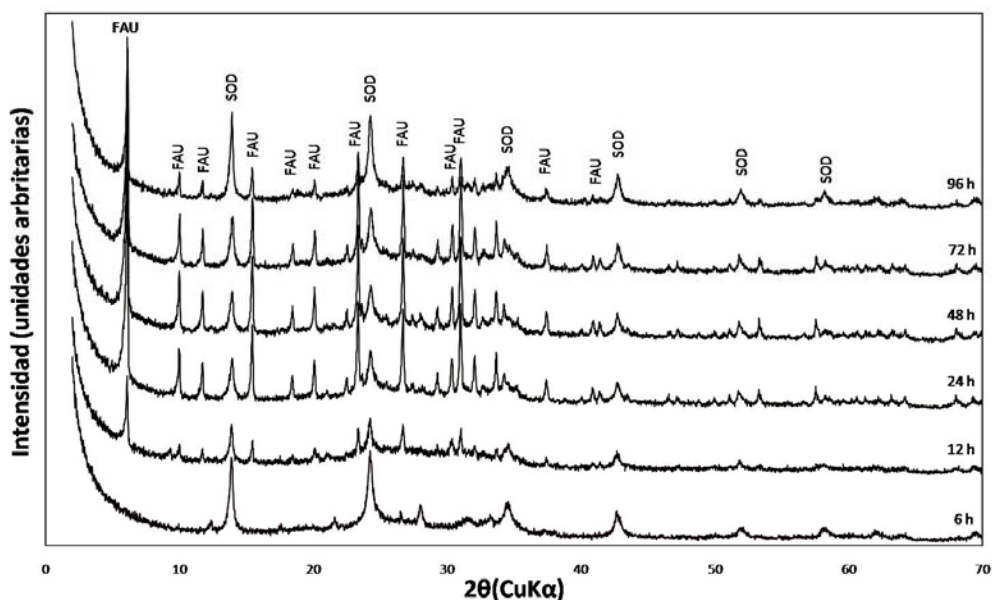
**Figura 17. Perfiles DRX de productos sintetizados a 65 °C de tratamiento hidrotérmico con ceniza volante**



**Figura 18. Perfiles DRX de productos sintetizados a 80 °C de tratamiento hidrotérmico con ceniza volante**



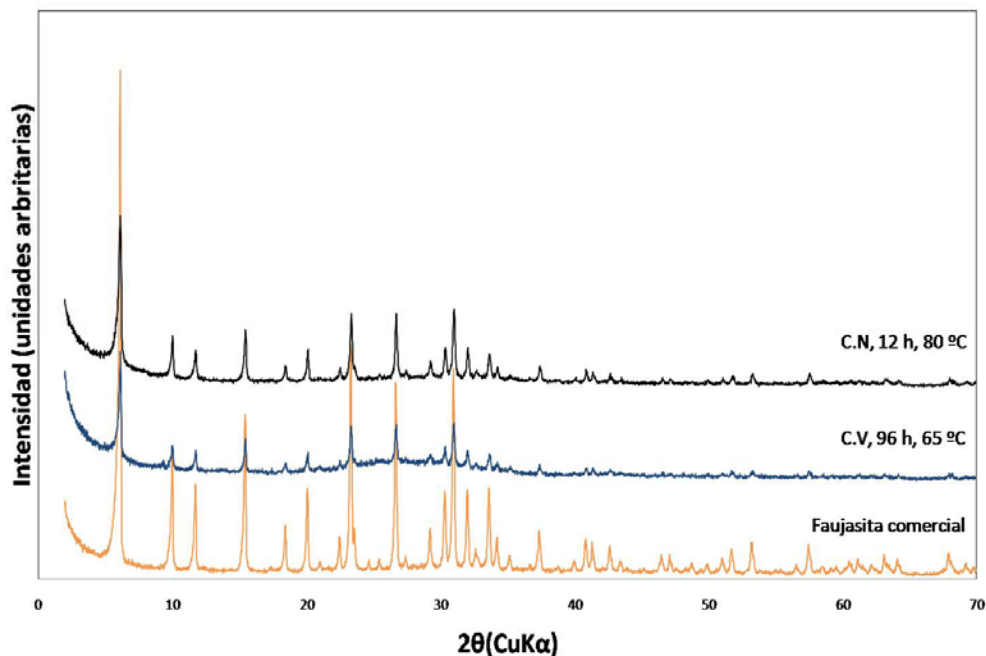
**Figura 19. Perfiles DRX de productos sintetizados a 95 °C de tratamiento hidrotérmico con ceniza volante**



Según los resultados presentados anteriormente, las mejores condiciones de síntesis en el tratamiento hidrotérmico para la formación de *Faujasita* como fase única son: 80 °C durante 12 horas al partir de clinker natural (FAU-1) y 65 °C durante 96 horas para la ceniza volante como material de partida (FAU-2). Los perfiles de difracción de la *Faujasita* obtenida a estas dos condiciones se muestran en la Figura 20. Allí se comparan los resultados obtenidos con el perfil de difracción de una *Faujasita* comercial.

De las mejores condiciones mencionadas anteriormente, la *Faujasita* sintetizada al partir de clinker natural se escogió como el resultado más apropiado para llevar a cabo el estudio, a estas condiciones, del proceso de formación de *Faujasita*, debido a la menor cantidad de material vítreo presente en relación a FAU-2, la ausencia de otras fases cristalinas y el poco tiempo de reacción necesario para su formación.

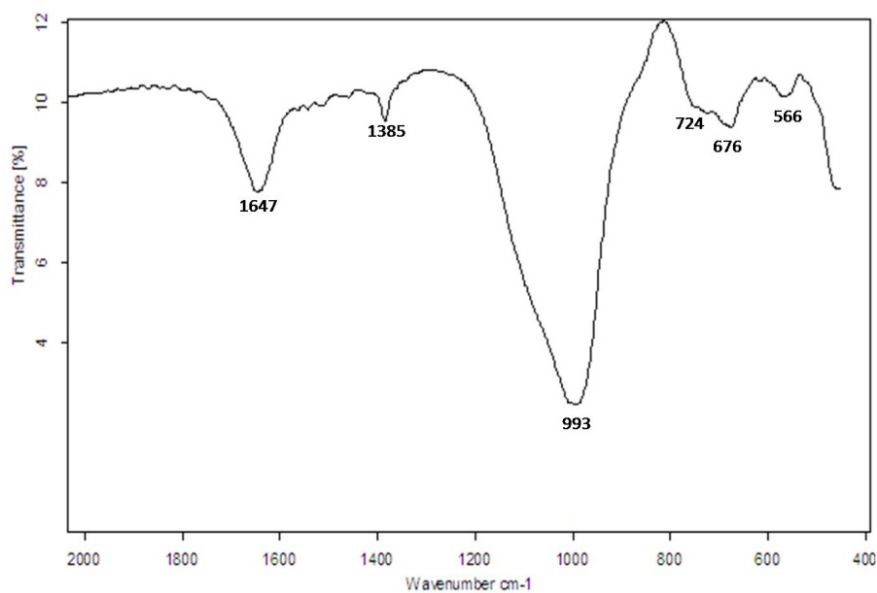
**Figura 20. Perfiles DRX para la Faujasita sintetizada a partir de clinker natural, ceniza volante y para una Faujasita comercial**



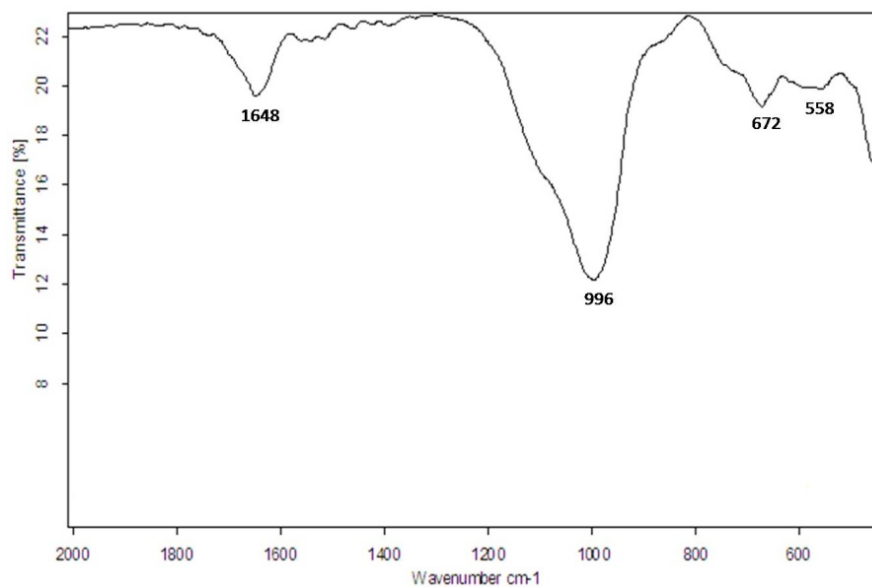
#### **4.2.3 Análisis por Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier.**

Los mejores productos de síntesis fueron caracterizados adicionalmente por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier, con el fin de obtener información adicional sobre la estructura de la *Faujasita* obtenida. Los espectros infrarrojos se muestran en las Figuras 21 y 22.

**Figura 21. Espectro infrarrojo para la *Faujasita* sintetizada a 80 °C durante 12 horas a partir de clinker natural (FAU-1)**



**Figura 22. Espectro infrarrojo para la *Faujasita* sintetizada a 95 °C durante 96 horas a partir de ceniza volante (FAU-2)**



Las bandas ubicadas en 1647 y 1648 cm<sup>-1</sup> nos muestran que la completa deshidratación no ha sido llevada a cabo en los productos finales de síntesis

(H<sub>2</sub>O deformation mode). A 993 y 996 cm<sup>-1</sup> se encuentran las bandas debidas a las vibraciones asimétricas de estiramiento del enlace T-O (T=Si o Al), además bandas a 676 y 672 cm<sup>-1</sup> que corresponden a vibraciones simétricas de estiramiento T-O. Las bandas encontradas a 566 y 558 cm<sup>-1</sup> son debidas a la estructura secundaria D6R de la Faujasita. El sumario de vibraciones es reportado en la Tabla 8.

**Tabla 8. Principales bandas de los espectros FTIR para la Faujasita sintetizada a partir de clinker natural (FAU-1) y ceniza volante (FAU-2)**

	H <sub>2</sub> O deformation mode	Estiramiento asimétrico <sup>a</sup>	Estiramiento simétrico <sup>a</sup>	Doble anillo <sup>b</sup>
FAU-1	1647	993	676	566
FAU-2	1648	996	672	558

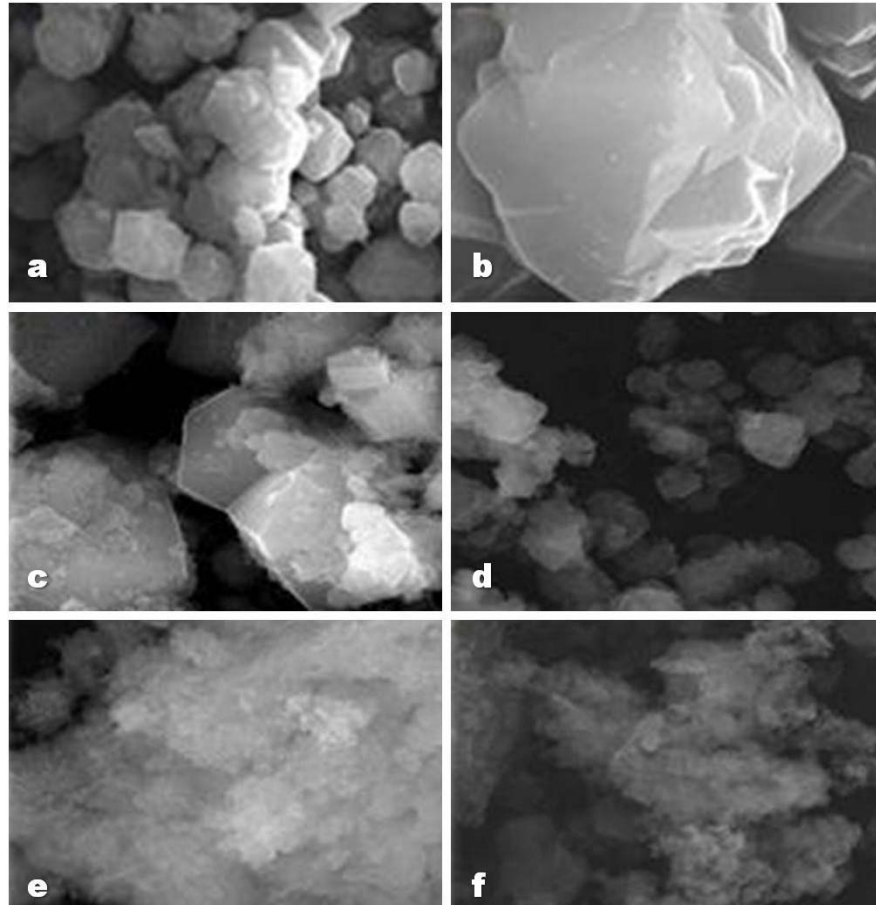
<sup>a</sup>  $\nu_{Al-O}$  de la estructura Si-O-Al

<sup>b</sup> Anillos paralelos de 6 miembros

#### 4.2.4 Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM).

La Figura 23 ilustra algunas imágenes obtenidas al SEM representativas de los materiales zeolíticos estudiados. Figuras 23 a y b muestran agregados de cristales de zeolita tipo Faujasita comercial, la cual presenta una morfología octaédrica y maclado de penetración. Figuras 23 c-f muestran aglomerados de partículas de zeolita tipo *Faujasita* con morfología irregular en algunos casos acompañados de agregados esferoidales con cristales discoidales de *Sodalita*.

**Figura 23. Imágenes al SEM representativas de zeolita tipo Faujasita**

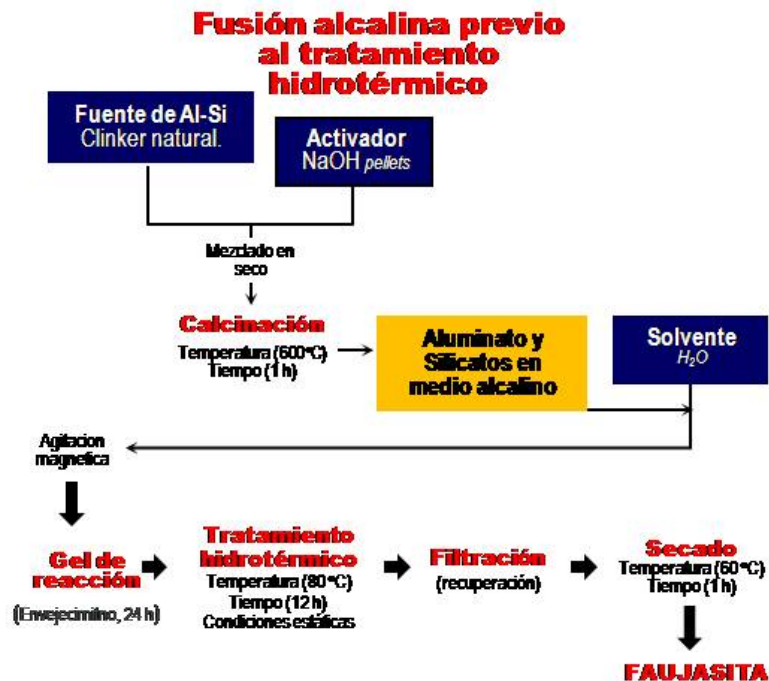


#### **4.3 PROCESO DE FORMACIÓN DE ZEOLITA TIPO FAUJASITA MEDIANTE FUSIÓN ALCALINA PREVIO AL TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO.**

En el presente trabajo de investigación se determinó que las mejores condiciones para la síntesis de *Faujasita* como fase única son, 80°C durante 12 horas de tratamiento hidrotérmico partiendo de clinker natural. A estas condiciones se llevó a cabo el estudio del proceso de síntesis mediante fusión alcalina previo al tratamiento hidrotérmico (Figura 24). Por este método tanto el material cristalino como la mayoría del material amorfo del

clinker natural son convertidos en compuestos solubles que facilitan la formación de *Faujasita* y se evita el residuo de fases cristalinas presentes en el material de partida en el producto zeolítico obtenido.

Figura 24. Proceso de síntesis de Faujasita



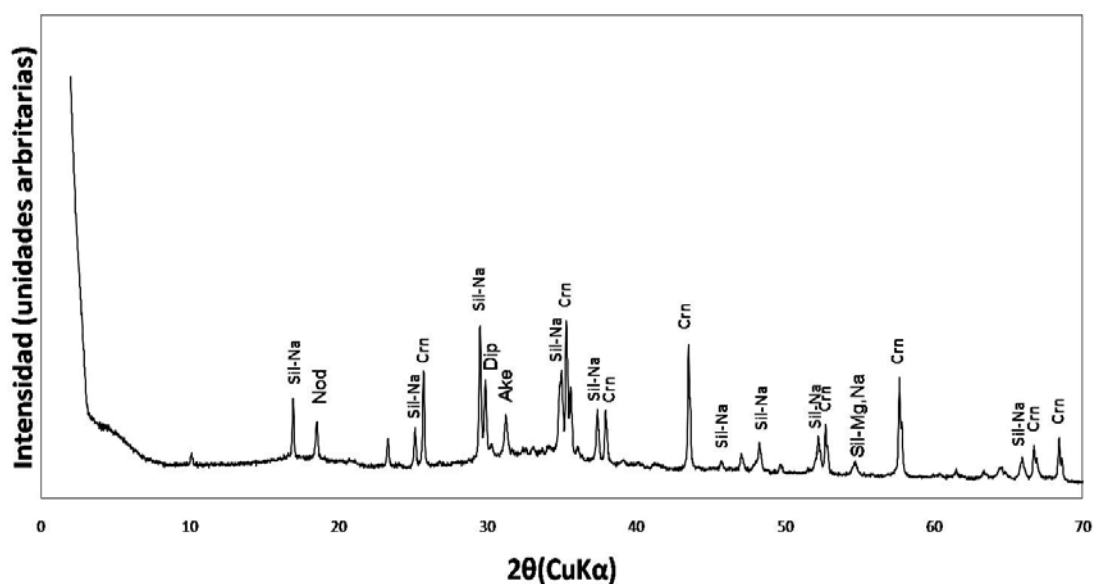
Los pasos en el método de fusión alcalina a estudiar son: fusión del clinker natural con NaOH, preparación del gel de reacción y por último, tratamiento hidrotérmico a 80 °C durante 12 h.

#### 4.3.1 Fusión del clinker natural con NaOH.

El objetivo de esta primera etapa es convertir los compuestos cristalinos del clinker natural en fases mas solubles en el medio alcalino, debido a que estos compuestos como *cuarzo*, *hematita*, *microclina* y *montmorillonita* presentan una baja velocidad de disolución quedando algunos de ellos en el producto final. Las fases que se formaron principalmente después de la fusión son *silicatos* que se pueden observar en el perfil de difracción de la

Figura 25 junto con otras fases que se encuentran en menor proporción. Estos *silicatos* junto con el hidróxido de aluminio son los precursores para la síntesis de *Faujasita*.

**Figura 25. Perfil DRX del producto de la fusión del clinker natural y NaOH**



- **Análisis Cuantitativo del producto obtenido en la fusión del clinker natural y NaOH, utilizando el Método de Rietveld**

En la Tabla 9 se muestran los mejores modelos estructurales utilizados para refinar los perfiles de las fases encontradas en todo el proceso de síntesis. Los modelos fueron escogidos de la base de datos ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) y utilizando como criterios las constantes de celda, el grupo espacial y las posiciones atómicas.

**Tabla 9. Datos cristalográficos de los modelos utilizados en el refinamiento de los productos encontrados en el proceso de síntesis.**

	ICSD	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Z
Sil-Na	15388	Ortorrómbico	Cmc2 <sub>1</sub>	10.48	6.07	4.82	90	90	90	306.62	2.64	4
Nod	34393	Triclínico	P-1	8.752 (9)	5.069 (5)	10.244 (13)	109.326 (88)	97.662 (95)	88.340 (84)	424.97	2.44	8
Ake	67691	Tetragonal	P-42 <sub>1</sub> m	7.8288 (8)	7.8288 (8)	5.0052 (85)	90	90	90	306.77	2.95	2
Dip	64976	Monoclínico	C2/c	9.7634 (8)	8.9488 (7)	5.2504 (4)	90	105.726 (4)	90	441.56	3.34	4
Sil-Mg,Na	15618	Monoclínico	Pc	7.015 (2)	10.968 (2)	5.260 (1)	90	89.97 (1)	90	404.71	2.66	4
Dol	66337	Triclínico	R-3	4.7636 (5)	4.7636 (5)	15.582 (3)	90	90	120	306.21	3	3
Thr	15959	Ortorrómbico	Pca2 <sub>1</sub>	10.743	5.254	6.453	90	90	90	364.23	2.26	4

En el refinamiento por el método de Rietveld para el producto obtenido se variaron un total de 75 parámetros: factores de escala, constantes de celda ( $a, b, c$ ), parámetros del ruido de fondo (*background*) y parámetros de resolución del ancho medio ( $U, V, W$ ). Los valores residuales obtenidos fueron:  $R_{WP} = 26.28\%$  y  $R_P = 18.81\%$ ,  $R_B$  (entre 9.64 y 43.43 %). El valor de la bondad del ajuste es de 3,46.

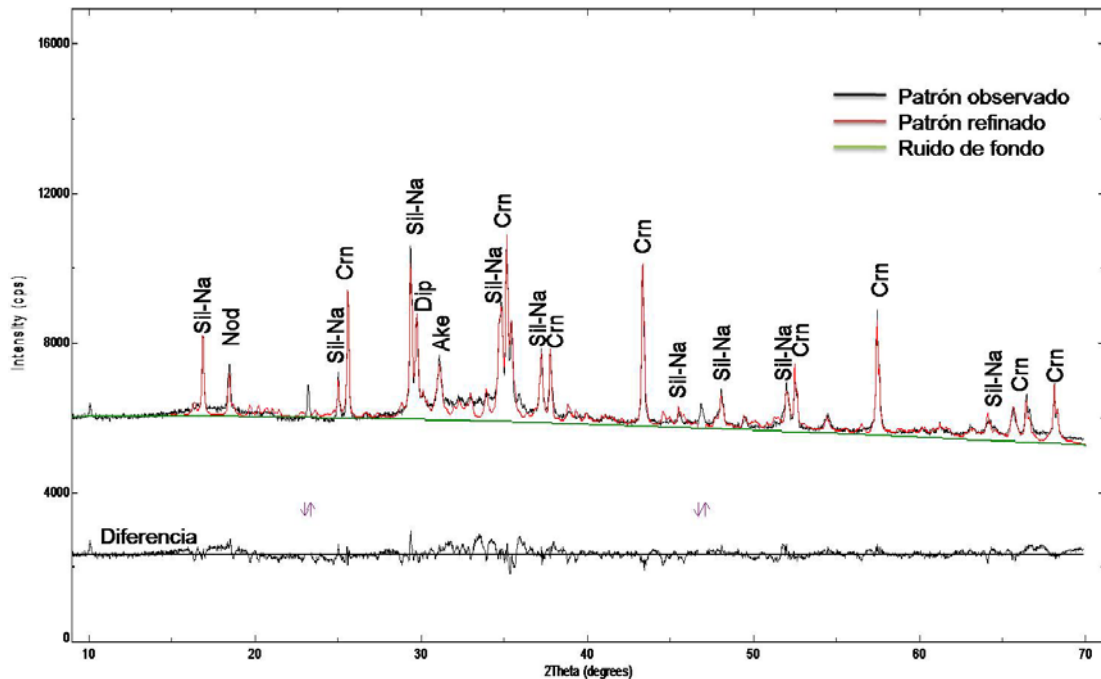
El análisis cuantitativo del producto de fusión expresa un contenido medio de material amorfo (50.1%), además de fases cristalinas como, *Silicato de sodio* ( $Na_2SiO_3$ ) (11.1%), *nordstrandita* ( $Al(OH)_3$ ) (3.9%), *akermanita* ( $CaMg(Si_2O_7)$ ) (7.1%), *diopsido férrico* ( $Ca(Mg_{82}Fe_{18})(Si_2O_6)$ ) (12.9%), *Silicato de magnesio y disodio* ( $Na_2Mg(SiO_4)$ ) (12.4%) y *dolomita* ( $CaMg(CO_3)_2$ ) (2.4%).

En la Tabla 10 se muestran los datos cristalográficos hallados en el refinamiento y el análisis cuantitativo de las fases encontradas. En la Figura 26 se muestra la gráfica del refinamiento anterior. En color negro se puede apreciar el difractograma que se obtiene experimentalmente, en color rojo el difractograma calculado con el modelo propuesto, en color verde la fase amorfa y en la parte inferior la diferencia entre el difractograma experimental y el calculado.

**Tabla 10. Resultados del refinamiento del producto obtenido en la fusión del clinker natural y NaOH**

	Silicato de Sodio	Nordstrandita	Akermanita	Diopsido Férrico	Silicato de magnesio y disodio	Dolomita
ICSD	15388	34393	67691	64976	15618	66337
VARIABLES refinadas	75					
<i>a</i> (Å)	10.5474 (3)	8.896 (1)	7.7229 (3)	9.7983 (7)	7.0159 (6)	4.8697 (6)
<i>b</i> (Å)	6.1001 (2)	5.0389 (7)	7.7229 (3)	9.0360 (5)	10.8786 (8)	4.8697 (6)
<i>c</i> (Å)	4.8374 (1)	10.286 (1)	5.2201 (9)	5.2634 (3)	5.2957 (3)	14.761 (4)
$\alpha$ (°)	90	108.77 (1)	90	90	90	90
$\beta$ (°)	90	97.582 (8)	90	105.514 (4)	90.963 (9)	90
$\gamma$ (°)	90	88.88 (1)	90	90	90	120
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	311.24 (2)	432.61 (9)	311.35 (5)	449.04 (5)	404.13 (5)	303.1 (1)
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.605	2.302	2.908 (1)	3.287 (1)	2.669 (1)	3.030 (2)
FWHM	U	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	V	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	W	0.013489	0.012548	0.071076	0.027322	5.2957 (3)
R <sub>B</sub> (%)	9.64	43.43	24.74	11.47	23.96	33.05
R <sub>P</sub> (%)	18.81					
R <sub>WP</sub> (%)	26.28					
Ajuste de bondad (GOF)	3.46					
% DRX (Cuantitativo)*	11.1	3.9	7.1	12.9	12.4	2.4
*Amorfo	50.1					

**Figura 26. Difractograma refinado para el producto obtenido en la fusión del clinker natural y NaOH**

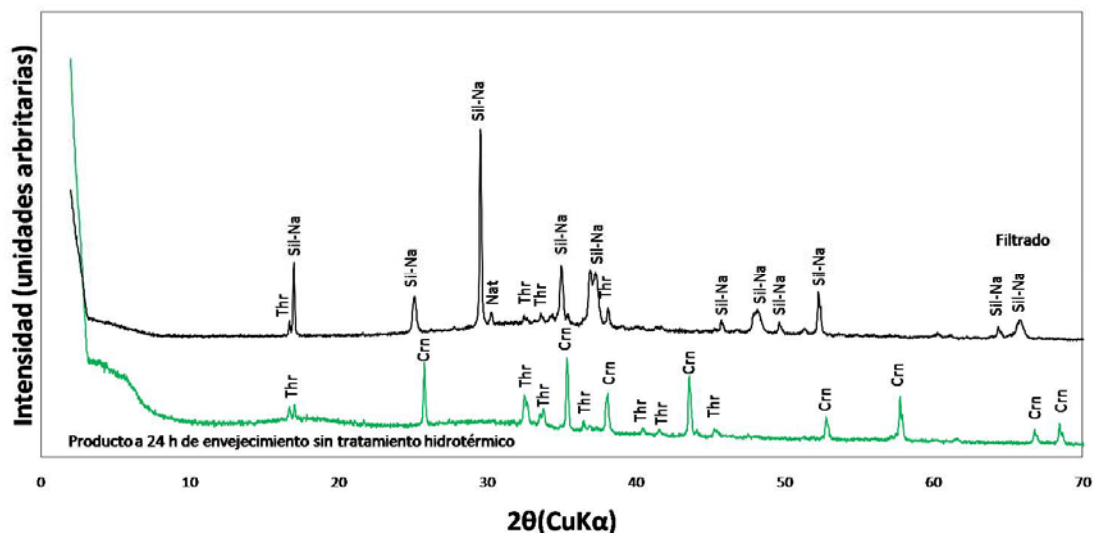


#### 4.3.2 Preparación del gel de reacción.

Para la preparación del gel de reacción se trabajó con una relación de  $H_2O$ /material fusionado de 5 mL/g y se agitó magnéticamente por 1 hora. Luego se dejó en envejecimiento por 24 h en condiciones estáticas. El envejecimiento se realizó para disminuir el tiempo de síntesis de Faujasita en el tratamiento hidrotérmico. En esta etapa de la síntesis se separó el sólido del sobrenadante por filtración. El sólido está compuesto por *Termonatrita* ( $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ ) y material amorfo. En el filtrado se encuentra principalmente *Silicato de Sodio* y *Termonatrita* en menor proporción (Figura 27). De estos resultados se observa que todo el *Silicato de sodio* que se forma en la etapa de fusión se solubiliza encontrándose en la fase líquida. Para la formación de la *Faujasita* en el tratamiento hidrotérmico, el aluminio necesario es aportado

por el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  formado en la fusión y el permanente en el material amorfo que se encuentra en la fase sólida.

**Figura 27. Perfiles DRX para el gel de reacción con 24 h de envejecimiento y el sólido encontrado en el sobrenadante**

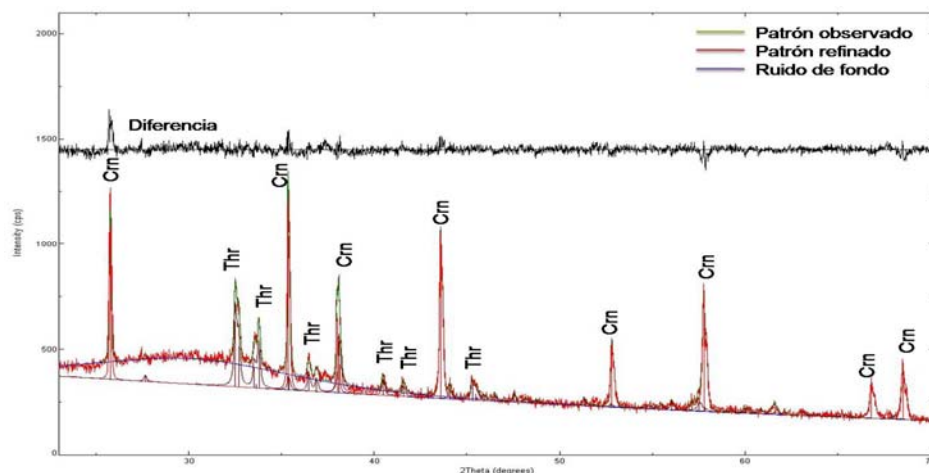


- **Análisis Cuantitativo del gel de reacción con 24 h de envejecimiento, utilizando el Método de Rietveld**

En el refinamiento por el método de Rietveld (Tabla 11) para el producto obtenido se variaron un total de 38 parámetros. Los valores residuales obtenidos fueron:  $R_{WP} = 18.81\%$  y  $R_P = 14.72\%$ ,  $R_B$  con un valor de 7.25. El valor de ajuste de bondad es de 1.44.

El análisis cuantitativo del producto reportó una cantidad de *Termonatrita* ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) de 15.5%. La cantidad de material amorfo encontrado fue de 84.5%. En la Figura 28 se muestra la gráfica del refinamiento anterior.

**Figura 28. Difractograma refinado para el gel de reacción con 24 h de envejecimiento**



**Tabla 11. Resultados del refinamiento del gel de reacción con 24 h de envejecimiento**

			TERMONATRITA*
ICSD			15959
Variables refinadas			38
a (Å)			10.696 (1)
b (Å)			5.2390 (5)
c (Å)			6.4550 (6)
$\alpha$ (°)			90
$\beta$ (°)			90
$\gamma$ (°)			90
V (Å <sup>3</sup> )			361.73 (6)
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )			2.277 (1)
FWHM	Bajos ángulos	U	0.00
		V	0.00
		W	0.016733
	Altos ángulos	U	0.00
		V	0.00
		W	0.016733
RB (%)			7.25
RP (%)			14.72
RWP (%)			18.81
Ajuste de bondad (GOF)			1.44
% DRX (Cuantitativo)*			15.5
*Amorfo			84.5

\*Para esta fase se utilizó la opción Split FWHM/shape que ajusta el ancho y la forma del pico a bajos y altos ángulos de  $2\theta$ .

#### **4.3.3 Tratamiento hidrotérmico a 80 °C durante 12 h.**

En la síntesis de *Faujasita* se llevan a cabo los siguientes eventos: Periodo de inducción, nucleación y crecimiento del cristal (Cundy, 2005).

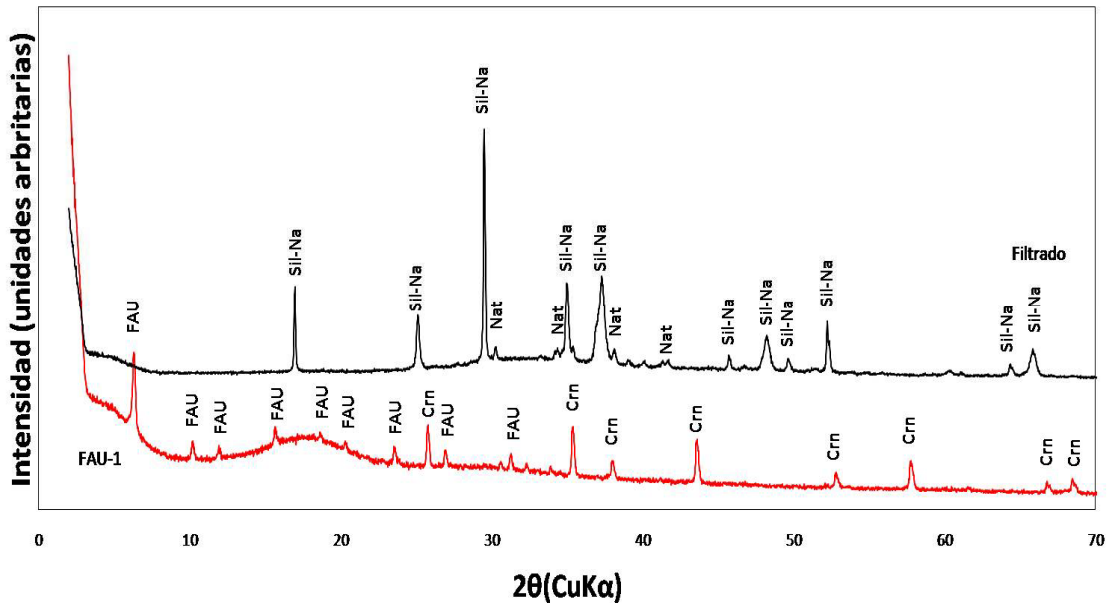
El período de inducción es el tiempo entre el comienzo de la reacción y el punto en que el producto cristalino es detectado. Este tiempo inicia en la preparación del gel ( $t = 0$ ) y finaliza cuando la zeolita fue detectada por DRX a 12 h de reacción. En este evento ocurre la síntesis que involucra la nucleación y el posterior crecimiento de cristal. La nucleación es la transición de fase por el que un volumen crítico de un gel semiordenado se transforma en una estructura que sea lo suficientemente ordenada para formar un centro de crecimiento viable de la cual la red cristalina pueda propagarse.

Por último se lleva a cabo el crecimiento de cristal durante el tratamiento hidrotérmico. Las tasas de crecimiento lineal de zeolitas muestran una fuerte dependencia con la temperatura. Sin embargo siempre para un tipo de estructura dada, las tasas son también influenciadas por otras variables de síntesis, particularmente composición de reacción. Para la Faujasita, la tasa de formación decrece con el incremento en el contenido de sílice del producto. Por ejemplo, al trabajar con una relación inicial de Si/Al de 1.4 la tasa de formación es de  $0.2 \mu\text{m/h}$ , mientras que con una relación de 3.4 la tasa es de  $0.00053 \mu\text{m/h}$ .

De la Figura 29 se observa la obtención de *Faujasita* (FAU-1) con cierta cantidad de material amorfo. En el filtrado se encontró que permanece una cantidad considerable de Silicato de sodio. Por lo anterior, es de gran importancia realizar la variación de la relación Si/Al del material de partida ya

que esto aumentaría la tasa de formación de *Faujasita* y se aprovecharía el silicato residual.

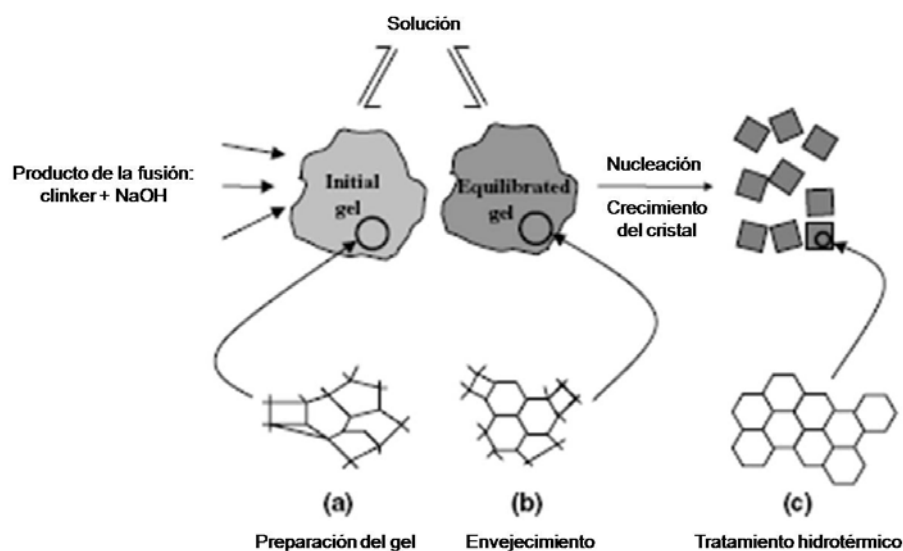
**Figura 29. Perfiles DRX para la Faujasita sintetizada a partir de clinker natural a 80 °C durante 12 h y el sólido encontrado en el sobrenadante**



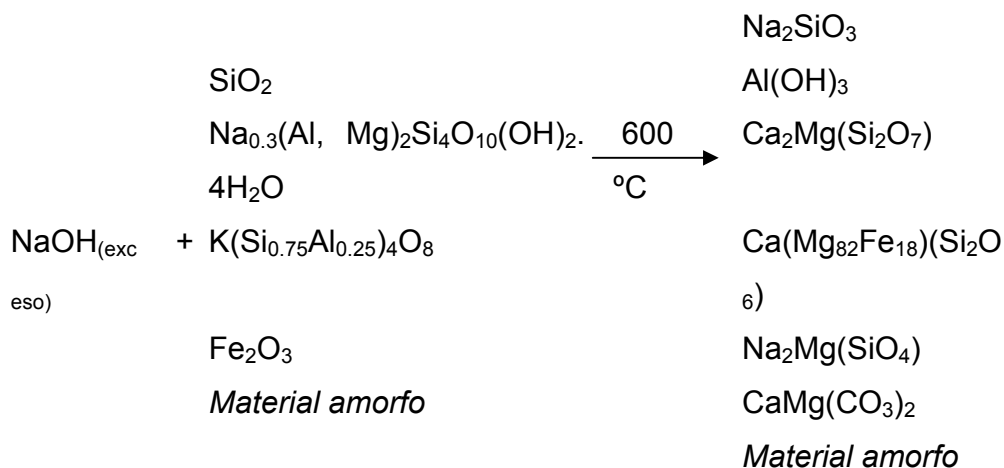
#### 4.3.4 Reacciones para la formación de Faujasita.

A continuación se escriben de manera general las reacciones que se presentan durante todo el proceso de formación de *Faujasita* llevando a cabo por fusión alcalina seguida de tratamiento hidrotérmico. En la Figura 30 se muestra un bosquejo de los pasos llevados a cabo durante todo el proceso de formación de *Faujasita*.

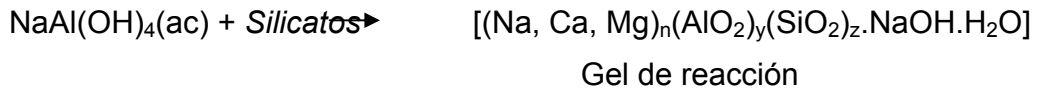
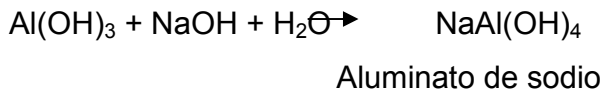
**Figura 30. Pasos llevados a cabo durante el proceso de formación de Faujasita.**



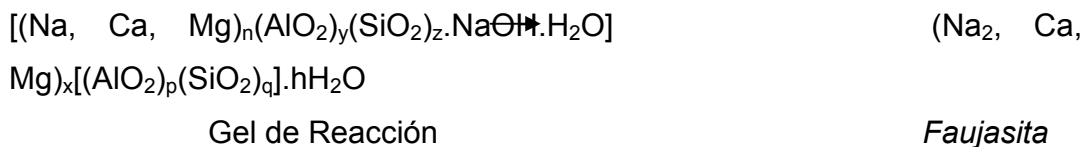
- Fusión alcalina: NaOH/Clinker natural: En este paso las fases cristalinas del clinker natural son convertidas en sales solubles en el medio alcalino.



- Preparación del gel de reacción y envejecimiento (Figura 30a y 30b)  
El hidróxido de aluminio formado en el paso de fusión reacciona con NaOH para formar aluminato de sodio.



- Cristalización de Faujasita en el tratamiento hidrotérmico (Figura 30c)  
Al calentar el gel de reacción por un tiempo prolongado se da el crecimiento de los cristales de Faujasita. Debido a que el material de partida presenta además de sodio otros metales como calcio y magnesio y que además, estos hacen parte de los silicatos formados en el paso de fusión, estos pueden formar parte de la estructura de la zeolita sintetizada.



Debido a que la síntesis se llevó a cabo a partir de materiales con gran cantidad de material amorfo y el producto obtenido permanece con gran cantidad de este, se hace difícil establecer la estequiometría de las reacciones llevadas a cabo. Además se desconoce la composición exacta de la Faujasita sintetizada y su relación Si/Al.

## CONCLUSIONES

- El presente estudio revela la síntesis exitosa de zeolita tipo Faujasita asociada con otras fases zeolíticas a partir de la activación alcalina de las materias primas utilizadas, con ausencia de las fases cristalinas asociadas al clinker natural y la ceniza volante.
- Las mejores condiciones de síntesis en el tratamiento hidrotérmico para la síntesis de *Faujasita* son: 80 °C durante 12 horas al partir de clinker natural y 65 °C durante 96 horas para la ceniza volante como material de partida.
- La síntesis a partir del clinker natural presentó las mejores características en cuanto al menor tiempo de reacción y la ausencia de fases cristalinas secundarias. Por estas razones se decidió estudiar el proceso de formación de Faujasita a estas condiciones.
- Debido a que no se encontró un modelo que se ajustara al perfil de la *Faujasita* sintetizada a partir de clinker natural ni de la sintetizada a partir de ceniza volante, no pudo realizarse la cuantificación mediante refinamiento por el método de Rietveld.
- Tanto el clinker natural como la ceniza volante presentan gran cantidad de material amorfo, 46 y 71% respectivamente. El clinker natural está conformado principalmente por fases cristalinas como *cuarzo* y *microclina*, y la ceniza volante por *mullita* y *cuarzo*. Las relaciones Si/Al encontradas para estos materiales son apropiadas para la síntesis de materiales zeolíticos.

- En términos generales, durante el proceso de síntesis se producen, además de la *Faujasita*, *Filipsita* al trabajar con clinker natural y *sodalita* y *chabazita* al trabajar con ceniza volante.
- El tratamiento hidrotérmico a 65 °C con clinker natural mostró activación alcalina a partir de 48 h de reacción. Al trabajar a 80 °C la activación ocurre a 12 h y a 95 °C, ocurre la activación a partir de las 6 h.
- El carbonato de sodio que se forma desde el inicio del proceso en el paso de fusión puede actuar como un inhibidor ya que es una fase que no se disuelve en su totalidad y queda como un producto cristalino en el gel de reacción disminuyendo la cantidad de sodio disponible para la cristalización de *Faujasita*.
- Las diferentes técnicas analíticas utilizadas en esta investigación (DRX, FRX, FT-IR, SEM) son apropiadas para caracterizar tanto el material de partida como los productos zeolíticos obtenidos.

## RECOMENDACIONES

De esta investigación es claro que el clinker natural es apto para la síntesis de *Faujasita* en ausencia de fases cristalinas secundarias por el método de fusión alcalina. Sin embargo, debido a la presencia de material amorfo que se observa en los difractogramas obtenidos y el Silicato de sodio residual, es necesario estudiar la variación de otros parámetros de síntesis, por ejemplo, la composición como relación Si/Al del clinker natural, el cual tiene una importante influencia en la velocidad de formación de *Faujasita*.

Se recomienda la optimización de las condiciones de síntesis de la *Filipsita* en próximos estudios, ya que su relación Si/Al de 2.0 la hace atractiva para el uso como intercambiador iónico.

Debido a las anteriores consideraciones y los resultados de esta investigación, es importante tener en cuenta el estudio de otras vías de síntesis para la obtención de zeolitas de alta pureza y con gran aplicación industrial.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ASTM C 618-92<sup>a</sup>. (1994). Standard specification for fly ash and raw or calcinated natural pozzoland for use as mineral admixture in portland cement concrete. *American Society for Testing and Materials, Annual book of ASTM Standards*, Vol 04.02, Pennsylvania (Moreno, 2002)
- BENAVIDES P.A. and Mendoza, E., 2007. Síntesis de zeolitas a partir de cenizas de carbón provenientes de la combustión de la termoeléctrica de Zipaquirá. Tesis de Grado. Facultad de Ingeniería Físicoquímica, Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander.
- CUMMINGS D.E., Fendorf S., Singh N., Peyton B.M., Magnuson T.S., 2007. Reduction of Cr(VI) under acidic conditions by the facultative Fe(III)-reducing bacterium *Acidiphilium cryptum*. *Environ. Sci. Technol.* 41, 146-152.
- CUNDY C. S. and Cox P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. Review. *Microporous and Mesoporous Materials* 82 (2005) 1-78.
- DERKOWSKI A., Franus W., BERAN E., Czimerová A.. Properties and potential applications of zeolitic materials produced from fly ash using simple method of synthesis. *Powder Technology* 166 (2006) 47-54.
- DÖNMEZ G., Aksu Z., 2002. Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species. *Process Biochem.* 38, 751-762.

- European Association for USE of the By-Products of Coal-Fired Power-Stations (ECOBA). Web side: <http://www.ecoba.com/>.
- FONT O., MORENO N., QUEROL X., LÓPEZ A., COCA P. and GARCÍA F. Differential Behavior of combustion and gasification fly ash from Puertollano power plants (Spain) for zeolite synthesis and silica extraction. *J. Hazard. Mater.* (2008), doi:10.1016/j.jhazmat.2008.10.120
- HÖLLER H., WIRSCHING U. Zeolite formation from fly ash. *Fortschr Miner* 1985;63:21–43.
- HERNÁNDEZ Juan R., S., QUEROL X., Andrés J.M. and MORENO, N. Zeolitic material synthesised from fly ash: use as cationic exchanger. *J. Chem. Technol Biotechnol.* 77(2002) 299-304.
- KEKA O., NARAYAN P. and AMAR S. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 27, No. 6, December 2004, pp. 555-564
- KIM S.D., PARK K.S., GU M.B., 2002. Toxicity of hexavalent chromium to *Daphnia magna*: influence of reduction reaction by ferrous iron. *J. Hazard. Mater.* A93, 155-164.
- KÖHLER S.J., CUBILLAS P., RODRÍGUEZ-BLANCO J.D., BAUER C., PRIETO M., 2007. Removal of cadmium from wastewaters by aragonite shells and the influence of other divalent cations. *Environ. Sci. Technol.* 41, 112-118.
- MAURI R., SHINNAR R., AMORE M.D., GIORDANO P., VOLPE A., 2001. Solvent extraction of chromium and cadmium from contaminated soils. *AIChE J.* 47, 509-512.

- MONDRAGÓN F., RINCÓN F., SIERRA L., ESCOBAR J., RAMÍREZ J., FERNÁNDEZ J. New perspectives for coal ash utilization: synthesis of zeolitic materials. *Fuel* 596 1990;69:263–266.
- MORENO N., 2002. Valorización de cenizas volantes para la síntesis de zeolitas y conversión directa. Aplicaciones Ambientales. Tesis Doctoral. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Universidad Politécnica de Catalunya (UPC).
- MURAYAMA N., YAMAMOTO H. and SHIBATA J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. *Int. J. Miner. Process.* 64 (2002) 1-17.
- NAMASIVAYAM C., YAMUNA R.T. Adsorption of chromium (VI) by a low-cost adsorbent: biogas residual slurry. *Chemosphere* 30, 561-578, 1995.
- LOTFI M. and ADHOUM N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. *Separ. Purif. Technol.* 26, 137-146, 2002.
- ÖZER A., ALTUNDOĞAN H.S., ERDEM M., TÜMEN F., 1997. A study on the Cr (VI) removal from aqueous solutions by steel wool. *Environ. Pollut.* 97 (1-2), 107-112.
- PADILLA A.P., TAVANI E.L., 1999. Treatment of an industrial effluent by reverseosmosis. *Desalination* 129, 219-226.
- PINILLA, A. Implementación de los métodos RIR y Rietveld para análisis. Cuantitativo de fases cristalinas con y sin presencia de material amorfo

por difracción de rayos-x de muestras policristalinas. Universidad Industrial de Santander. 2005.

- QUEROL X., ALASTUEY A., MORENO N., ALVAREZ-AYUSO E., GARCÍA-SÁNCHEZ A., CAMA J., AYORA C. and SIMÓN M. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere* 62 (2006) 171-180
- QUEROL X., MORENO N., UMAÑA J.C., ALASTUEV A., HERNÁNDEZ F., LÓPEZ-SOLER A. and PLANA F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology* 50(2002) 413-423.
- QUEROL X., PLANA F., ALASTUEY A., LOPEZ-SOLER A., ANDRES J.M., JUAN R. A fast method of recycling fly ash: microwave assisted zeolite synthesis. *Environ Sci Technol* 1997;31:2527–32.
- QUEROL X., UMAÑA J.C., PLANA F., ALASTUEY A., LÓPEZ-SOLER A., MEDINACELI A., VALERO A., DOMINGO M.J. and GARCIA-ROJO E. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potencial applications. *Fuel* 80 (2001) 857-865
- PARK M., CHOI C.L., LIM W.T., KIM M.C., CHOI J. and HEO N.H. Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials: I. Zeolite formation in alkaline molten-salt system. *Micropor Mesopor Mater* 2000a;37:81–99.
- PARK M., CHOI C.L., LIM W.T., KIM M.C., CHOI J. and HEO N.H. Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials: II. Characterization of zeolitic maerials. *Micropor Mesopor Mater* 2000b;37:91–98.

- RAYALU S., UDHOJI J.S., MUNSHI K.N. AND HASAN M.Z. HIGHLY crystalline zeolite A from fly ash of bituminous and lignite coal combustion. *J Hazard Mater* 2001;88:107–21.
- RENGARAJ S., JOO C.K., KIM Y. and YI J., 2003. Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97N. *J. Hazard. Mater.* B102, 257-275.
- RÍOS C.A. Synthesis de zeolites from geological materials and industrial wastes for potential application in environmental problems. Doctoral thesis. University of Wolverhampton, School of applied sciences. 2008a.
- RÍOS C.A. and WILLIAMS C.D., Synthesis of zeolitic materials from natural clinker: A new alternative for recycling coal combustion by-products, *Fuel* 87 (2008a) 2482–2492.
- RÍOS C.A., WILLIAMS C.D. and CASTELLANOS O.M. Síntesis y caracterización de zeolitas a partir de la activación alcalina de caolinita y subproductos industriales (cenizas volantes y clinker natural) en soluciones alcalinas. *BISTUA* 2006;4:60–71.
- RÍOS C.A., WILLIAMS C.D. and ROBERTS C.L., Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using fly ash, natural clinker and synthetic zeolites, *Journal of Hazardous Materials* 156 (2008b) 23–35.
- RÍOS C.A., WILLIAMS C.D., ROBERTS C.L. and FULLEN M.A., Treatment of acid mine drainage (AMD) using natural clinker-based zeolites, Presented as a poster and published as an Abstract at the XXXI Annual British Zeolite Association Conference, Keele (England), 31 March - 2 April 2008c.

- RÍOS C.A., WILLIAMS C.D., ROBERTS C.L. and FULLEN M.A., Synthetic faujasite based on coal by-products for the treatment of acid mine drainage (AMD). Abstract accepted as a poster and published at the Proceedings of the 2nd International Conference on Engineering for Waste Valorization, Patras, Greece, 3-5 June 2008d.
- SANCHEZ E. Aprovechamiento del catalizador usado de F.C.C. de refinerías. Tesis Doctoral. Escuela superior de tecnología y ciencias experimentales. Universitat Jaume I de Castelló. Departamento de Ingeniería Química, 1994.
- SANDOVAL M.V., HENAO J.A., RÍOS C.A., WILLIAMS C.D. and APPERLEY D.C. Synthesis and characterization of zeotype ANA framework by hydrothermal reaction of natural clinker, Accepted for publication in Fuel, 2009.
- SHIGEMOTO M., HAYASHI H. and MIYAURA K. Selective formation of Na-X zeolite from fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. J Mater Sci 1993;28:4781–4786.
- SILVA B., FIGUEIREDO H., QUINTELAS C., NEVES I. C. and TAVARES T. Zeolites as supports for the biorecovery of hexavalent and trivalent chromium. Microporous and Mesoporous Materials 166 (2008) 555-560.
- STEENBRUGGEN G. and HOLLMAN G.G . The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products. Journal of Geochemical Exploration 62 (1998) 305-309
- UMAÑA J.C. Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón. Tesis Doctoral. Consejo Superior de

Investigaciones Científicas (CSIC). Universidad Politécnica de Catalunya (UPC), 2002

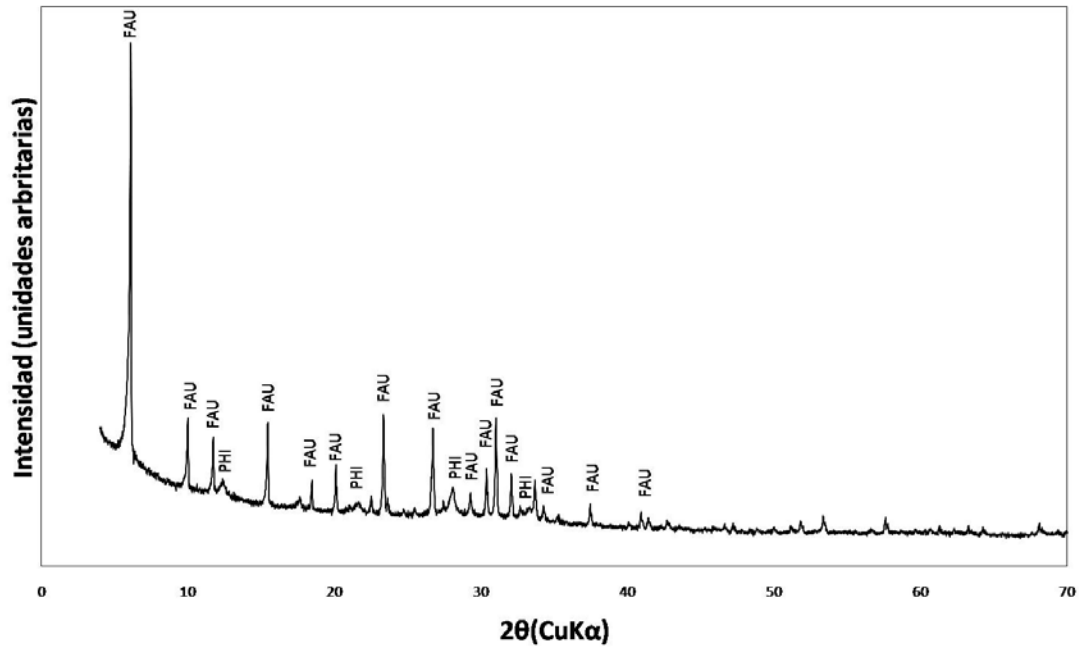
- VIANI A., GUALTIERI A.F. and ARTIOLI G. The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns. *American Mineralogist* 87 (2002) 966–975.
- WALEK T., SAITO F. and ZHANG Q. The effect of low solido/liquid ratio on hydrothermal synthesis of zeolites from fly ash. *Fuel* 87 (2008), 3194-3199.
- WU D., SUI Y., CHEN X., HE S., WANG X. And KONG H. Changes of mineralogical-chemical composition, cation exchange capacity, and phosphate immobilization capacity during the hydrothermal conversion process of coal fly ash into zeolite. *Fuel* 87 (2008) 2194-2200.
- WU D., SUI Y., HE S., WANG X., LI C. and KONG H. Removal of trivalent chromium from aqueous solution by zeolite synthesized from coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008) 415–423.
- WU D., ZHANG B., YAN L., KONG H. and WANG X . Effect of some additives on synthesis of zeolite from coal fly ash. *Int. J. Miner. Process.* 80 (2006) 266-272.
- YAPING Y., XIAOQIANG Z., WEILAN Q. and MINGWEN W. Synthesis of pure zeolites from supersaturated silicon and aluminum alkali extracts from fused coal fly ash. *Fuel* 87 (2008) 1880–1886.

## ANEXOS

La toma de datos de difracción para los siguientes productos de síntesis se realizó en un difractómetro de polvo marca PANalytical modelo X'PERT PRO MP ubicado en el Laboratorio de Caracterización de Materiales de la Facultad de Minas, Escuela de Ingeniería de Materiales, de la Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín. Las condiciones de trabajo para cada muestra se describen a continuación:

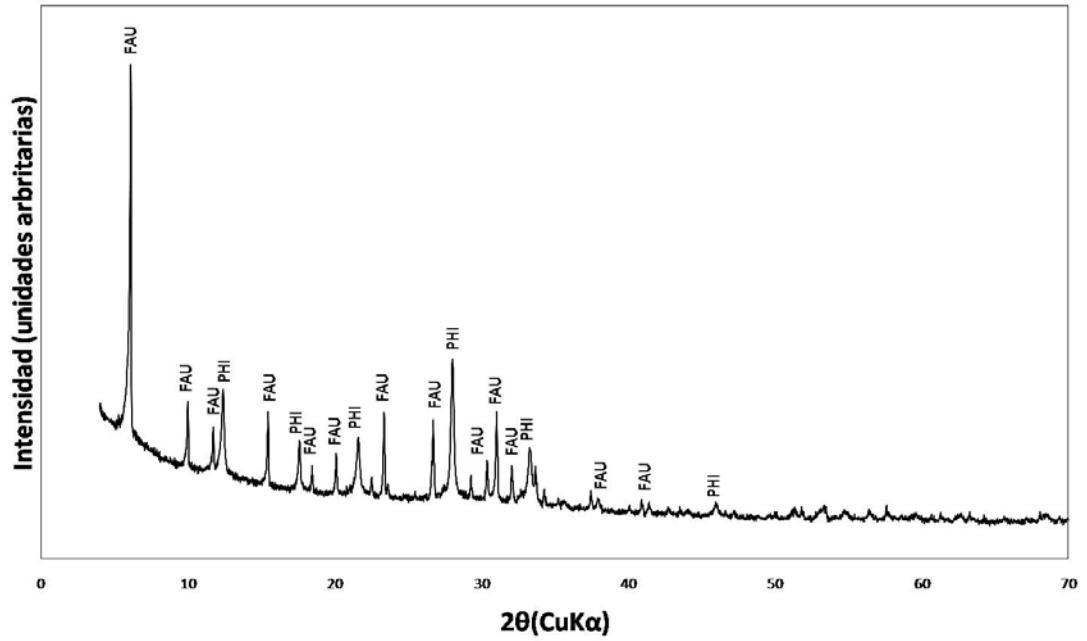
<b>PARÁMETRO</b>	<b>DATOS</b>
Radiación	CuK $\alpha$ 1
Filtro	Ni
Voltaje	45 KV
Amperaje	40 mA
Rango de medición	4 – 70° (2 $\theta$ )
Tiempo de muestro / paso	59 s
Intervalo de muestreo	0.013° (2 $\theta$ )
Detector	De estado sólido referencia PIXcel con 255 canales activos
Tipo de barrido	Continuo
Rendijas Soller	0.04 rad (Incidencia y Difracción)
Rendijas Fijas	1/4 y 1/8 (Incidencia) y 1/4 (Difracción)

**Anexo A. Difractograma para el producto sintetizado a 65 °C durante 72 h de tratamiento hidrotérmico con clinker natural**



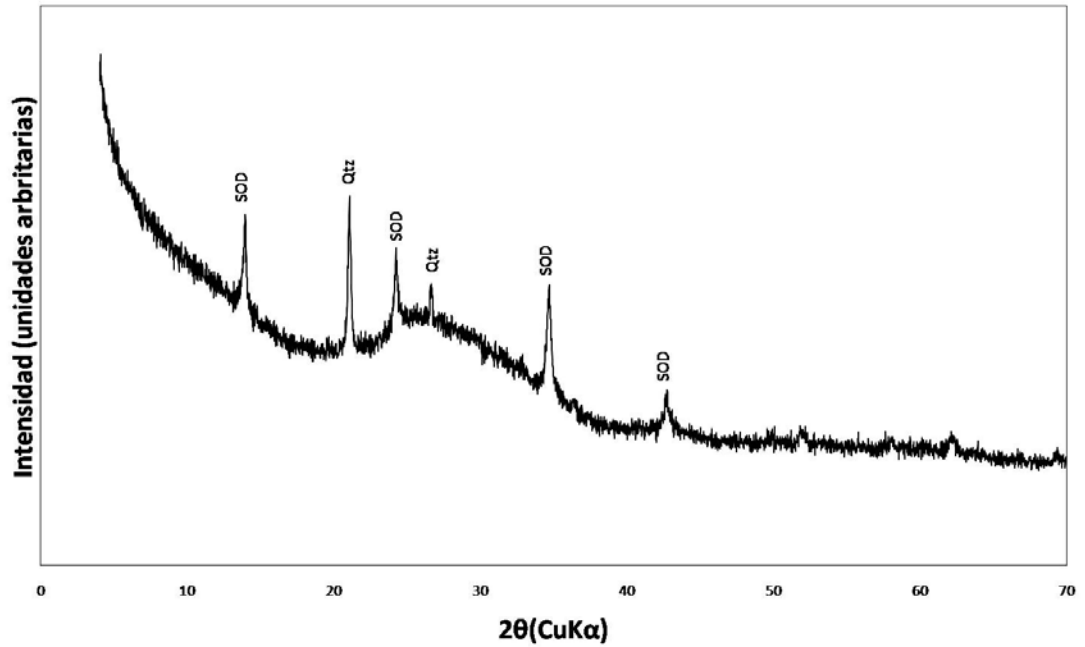
Difractograma para el producto sintetizado a 65 °C durante 72 h de tratamiento hidrotérmico con clinker natural.

**Anexo B. Difractograma para el producto sintetizado a 95 °C durante 12 h de tratamiento hidrotérmico con clinker natural**



Difractograma para el producto sintetizado a 95 °C durante 12 h de tratamiento hidrotérmico con clinker natural.

**Anexo C. Difractograma para el producto sintetizado a 80 °C durante 12 h de tratamiento hidrotérmico con ceniza volante**



Difractograma para el producto sintetizado a 80 °C durante 12 h de tratamiento hidrotérmico con ceniza volante.