

SINTESIS DE MATERIALES ZEOLITICOS A PARTIR DE ROCAS
SEDIMENTARIAS Y VOLCANICAS DEL SECTOR PAIPA (BOYACA)

FREDY ALBERTO QUINTERO ORTIZ
JOHEL TORRES VALENZUELA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANER
FACULTAD DE FISICOQUIMICA
ESCUELA DE GEOLOGIA
BUCARAMANGA

2010

SINTESIS DE MATERIALES ZEOLITICOS A PARTIR DE ROCAS
SEDIMENTARIAS Y VOLCANICAS DEL SECTOR PAIPA (BOYACA)

FREDY ALBERTO QUINTERO ORTIZ
JOHELTORRES VALENZUELA

Trabajo de grado como requisito para optar al título de: GEÓLOGOS

Director:
CARLOS ALBERTO RÍOS REYES
Geólogo PhD

Codirector:
JOSE ANTONIO HENAO
Químico PhD

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANER
FACULTAD DE FISICOQUIMICA
ESCUELA DE GEOLOGIA
BUCARAMANGA

2010

A C U E R D O No. 164 DE 2003
(diciembre 16)



**ENTREGA DE TRABAJOS DE GRADO, TRABAJOS
DE INVESTIGACION O TESIS Y AUTORIZACIÓN
DE SU USO A FAVOR DE LA UIS**

Yo, Fredy Alberto Quintero Ortiz, mayor de edad, vecino de
Bucaramanga, identificado con la Cédula de Ciudadanía No. 13.724.701
de Bucaramanga, y Yo Johel TORRES Volantaria, mayor de edad,
vecino de BucaraCédula de Ciudadanía No. 91.496.242 de D/SA.

actuando en nombre propio, en mi calidad de autores del trabajo de grado, del trabajo
de investigación, o de la tesis denominada(o):

**SINTEISIS DE MATERIALES ZEOLITICOS A PARTIR DE ROCAS
SEDIMENTARIAS Y VOLCANICAS DEL SECTOR PAIPA (BOYACA).**

hago entrega del ejemplar respectivo y de sus anexos de ser el caso, en formato digital
o electrónico (CD o DVD) y autorizo a LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE
SANTANDER, para que en los términos establecidos en la Ley 23 de 1982, Ley 44 de
1993, decisión Andina 351 de 1993, Decreto 460 de 1995 y demás normas generales
sobre la materia, utilice y use en todas sus formas, los derechos patrimoniales de
reproducción, comunicación pública, transformación y distribución (alquiler, préstamo
público e importación) que me corresponden como creador de la obra objeto del
presente documento. PARÁGRAFO: La presente autorización se hace extensiva no
sólo a las facultades y derechos de uso sobre la obra en formato o soporte material,
sino también para formato virtual, electrónico, digital, óptico, uso en red, Internet,
extranet, intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer.

LOS AUTORES-ESTUDIANTES, manifiesta que la obra objeto de la presente
autorización es original y la realizó sin violar o usurpar derechos de autor de terceros,
por lo tanto la obra es de su exclusiva autoría y detenta la titularidad sobre la misma.
PARÁGRAFO: En caso de presentarse cualquier reclamación o acción por parte de un
tercero en cuanto a los derechos de autor sobre la obra en cuestión, LOS AUTORES /
ESTUDIANTES, asumirán toda la responsabilidad, y saldrá en defensa de los derechos
aquí autorizados; para todos los efectos la Universidad actúa como un tercero de buena
fe.

Para constancia se firma el presente documento en dos (02) ejemplares del mismo
valor y tenor, en Bucaramanga, a los _____ días del mes de _____ de
Dos Mil _____ 200 _____

EL AUTOR / ESTUDIANTE:

(Firma) Fredy Alberto Quintero Ortiz

Nombre Fredy Alberto Quintero Ortiz

EL AUTOR / ESTUDIANTE:

(Firma) Johel Torres Volantaria

Nombre Johel TORRES

DEDICATORIA

A MI MADRE

A MI HERMANO HEDWARD

A MI SOBRINITA ZARA

.....**FREDY QUINTERO**

CON MUCHO AMOR A MI MADRE IRENE VALENZUELA, POR SU VALOR, TRABAJO, YA QUE HA SIDO UN EJEMPLO A SEGUIR Y UNA DIGNA REPRESENTANTE DE LA MUJER SANTANDEREANA.

A MI PADRE JORGE DIEGO TORRES, CAMPESINO Y TRABAJADOR, QUE EN SUS CANAS Y ARRUGAS LLEVA LA HISTORIA DE LAS LUCHAS DEL PUEBLO COLOMBIANO.

A MI SOBRINA CAROL “CAMPANITA” QUE QUIERO MUCHO...

A MIS HERMANOS JORGE, DIEGO, CAMILO, VICTOR, IVAN, JAVIER .

Y EN GENERAL A LA ESCUELA DE GEOLOGÍA , A LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER Y AL PUEBLO COLOMBIANO, QUE SIN LA AYUDA Y APOORTE DE ELLOS NO SE HABRIA LOGRADO ESTE TRABAJO.

.....**JOHEL TORRES VALENZUELA**

AGRACEDIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, por darnos una buena formación profesional.

Al director de Tesis Geólogo PhD Carlos Ríos, por su colaboración y orientación en el desarrollo de la tesis, que dedico mucho de su tiempo para cada uno de los elementos del libro y en el análisis de los datos suministrados en la parte experimental.

Al codirector de Tesis Químico PhD José Antonio Henao, quien nos facilito los laboratorios para realizar los procesos experimentales del proyecto y su colaboración en la caracterización de los materiales por el método DRX.

A la Química Jenny Oviedo por su valiosa colaboración y orientación en el manejo e interpretación de los métodos de síntesis y con el material necesario en el proceso de consecución del proyecto.

A Viviana Esperanza Isidro por la información y ayuda en el método de Infra-rojo IR.

Al compañero y amigo Luis Garrido “Lucho” por su colaboración durante el tiempo académico y su colaboración en la parte técnica de los laboratorios.

También un reconocimiento a muchas otras personas que colaboraron de una u otra forma en el desarrollo de la tesis.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	19
2. OBJETIVOS	21
2.1. OBJETIVOS GENERAL	21
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3. MARCO GEOLOGICO REGIONAL	22
4. MARCO DE REFERENCIA	25
4.1 MARCO DE ANTECEDENTES	25
4.2 MARCO TEORICO	27
4.2.1 Zeolitas	27
4.2.1.1 Ocurrencia	28
4.2.1.2 Mineralogía y Origen	29
4.2.1.2.1 Estructura	29
4.2.1.2.2 Composición Química	30
4.2.1.2.3 Origen	30
4.2.1.3 Propiedades y aplicaciones de las zeolitas	31
4.2.1.3.1 Adsorción	31
4.2.1.3.2. Actividad alcalina	32
4.2.1.3.3 Intercambio Catiónico y Tamiz Molecular	33
4.2.1.3.4 Estimulación Biológica	33
4.2.2. Síntesis	34

5. METODOLOGIA	37
5.1. TRABAJO DE CAMPO	36
5.2. MATERIALES DE PARTIDA Y MODIFICACION	36
5.3. SINTESIS DE ZEOLITAS	36
5.4. CARACTERIZACION FISICOQUIMICA DE MATERIALES DE PARTIDA Y ZEOLITAS	39
5.4.1. Análisis por difracción de rayos X	39
5.4.2. Análisis por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	40
5.4.3 Análisis de resonancia magnética nuclear	40
6. RESULTADOS	41
6.1. DESCRIPCION MACROSCOPICA Y CARACTERIZACION FISICOQUIMICA DE LOS MATERIALES DE PARTIDA	41
6.2. EVALUACION DE LA TRANSFORMACION DE GEOMATERIALES EN ZEOLITAS	42
6.2.1. Análisis de difracción de rayos X	42
6.2.1.1. Activación de geomateriales en soluciones de NaOH 1 M	42
6.2.1.2. Activación de geomateriales en soluciones de NaOH 3 M	44
6.2.1.3. Activación de geomateriales a partir de fusión alcalina previo al tratamiento hidrotérmico	45
6.2.2. Análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	47
6.2.3. Analisis de resonancia magnetica nuclear	48
7. DISCUSION	50

7.1. ASPECTOS GENERALES	51
7.2. ¿CÓMO SE FORMAN LAS ZEOLITAS?	51
7.3. SÍNTESIS DE ZEOLITAS	54
8. CONCLUSIONES	58
9. RECOMENDACIONES	60
BIBLIOGRAFIA	61
ANEXOS	66

LISTADO DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Mapa geológico y de muestreo de Paipa (Boyaca). Q Depositos Cuaternarios, NgQt Formación Tilata, Pgb Formación Bogota, Klt Formación Labor y Tierna, Klp Formación los Pinos, Kpl Formación Plaeners, Kc Formación Conejo, Kch Grupo Churuvita y NgQv Vulcanitas.	22
Figura 2. Fotografías de campo mostrando rasgos generales de la litología presente en el área de estudio. a) Fotografía del Lago Sochagota, b) Muestreo en la orilla del lago, muestra FJPZ-3, c) Muestra FJPZ-20, d) Muestra referenciada FJPZ-17, e) muestra FJPZ-1 y f) FJPZ-18.	24
Figura 3. Estructura de una zeolita sodalita.	29
Figura 4. Diagrama de flujo mostrando los metodos de sintesis de zeolitas.	38
Figura 5. Muestra del material de partida a) fotografía de la muestra FJPZ-24 roca subarcosa, b) muestra FJPZ-11 subarcosa y c) muestra de roca FJPZ-50 roca Puzolana	42
Figura 6. Perfiles DRX de la activación de los geomateriles en solución de NaOH 1M. a) Perfiles DRX de la muestra FJPZ-11, b) Perfiles DRX de la muestra FJPZ-24 y c) Perfiles DRX de la muestra FJPZ-50.	43
Figura 7. Perfiles DRX de la activación de los geomateriles en solución de NaOH 3M. a) Perfiles DRX de la muestra FJPZ-11, b) Perfiles DRX de la muestra FJPZ-24 y c) Perfiles DRX de la muestra FJPZ-50.	44
Figura 8. Perfiles DRX de la activación de los geomateriles apartir de la fusión alcalina previo al tratamiento hidrotermico. a) Perfiles DRX de la muestra FJPZ-11, b) Perfiles DRX de la muestra FJPZ-24 y c) Perfiles DRX de la muestra FJPZ-50.	46
Figura 9. Espectros de infrarrojo por transformada de Fourier de muestras representativas durante la activación del geomaterial FJPZ-24.	48

Figura 10. Espectros de resonancia magnetica nuclear para ^{29}Si y ^{27}Al NMR del material de partida y de los productos sintetizados. Formación de zeolitas en la naturaleza.	53
Figura 11. Formacion de zeolitas en la naturaleza.	55
Figura 12. Síntesis de zeolitas y mecanismos de cristalización	56

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Condiciones experimentales para la síntesis de zeolitas.	39

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Difractograma para la muestra FPZ-3, No se detecto material zeolítico.	68
Anexo B. Difractograma para la muestra FPZ-4, No se detecta material zeolítico.	69
Anexo C. Difractograma para la muestra FPZ-6, No se detecto material zeolítico.	70
Anexo D. Difractograma para la muestra FPZ-14, No se detecto material zeolítico.	71
Anexo E. Difractograma para la muestra FPZ-40 No se detecto material zeolítico.	72
Anexo F. Espectro infrarrojo IR de la muestra FPZ-11	73

LISTA DE ABREVIATURAS

ABREVIATURA	NOMBRE MINERAL	FORMULA QUÍMICA
Al	ALBITA	$\text{Na}_{.499} \text{Ca}_{.491} (\text{Al}_{1.488} \text{Si}_{2.506} \text{O}_8)$
Adr	ANATASA	TiO_2
Anh	ANIDRITA	CaSO_4
	ANORTOCLASA	$(\text{Na},\text{K})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$
Cal	CALCITA	CaCO_3
Ka	CAOLINITA	$\text{Al}_2\text{SiO}_2\text{O}_3(\text{OH})_4$
Crs	CRISTOBALITA	SiO_2
Qtz	CUARZO	SiO_2
FAU	FAUJASITA	$(\text{Na}_2,\text{Ca},\text{Mg})_{3.5}[\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}]\cdot.32\text{H}_2\text{O}$
PHI	FILIPSITA	$\text{Na}_4\text{KAl}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{10}$
HI	HALITA	NaCl
Hem	HEMATITA	Fe_2O_3
Ill	ILLITA	$(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{XH}_2\text{O}$
Ms	MOSCOVITA	$\text{KAl}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Rbk	RIEBECKITA	$\text{Na}_2(\text{Fe},\text{Mg})_3\text{Fe}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
SOD	SODALITA	$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$
Trd	TRIDIMITA	SiO_2

ABREBIATURA**NOMBRE**

CEC	CATION EXCAHNGE CAPACITY
DRX	DIFRACCION DE RAYOS X
DS	RENDIJA DE DIVERGENCIA
FJPZ	FREDY, JOHEL, PROYECTO ZEOLITAS
FT-IR	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER
RMN	ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR
RSm	RENDIJA RECEPTORA DEL MONOCROMADOR
ICDD	INTERNATIONAL CENTER FOR DIFRACTION DATA
IR	INFRARROJO
PDF	POWDER DIFFRACTION FILE

RESUMEN

TITULO: SINTESIS DE MATERIALES ZEOLITICOS A PARTIR DE ROCAS SEDIMENTARIAS Y VOLCANICAS DEL SECTOR PAIPA (BOYACÁ)*

AUTORES: FREDY A. QUINTERO ORTIZ
JOHEL TORRES VALENZUELA**

PALABRAS CLAVES: rocas del Neógeno, síntesis, reacción hidrotérmica, zeolitas, mineralogía experimental, condiciones geológicas.

DESCRIPCION:

El presente estudio se refiere a la síntesis de zeolitas a partir de rocas sedimentarias y volcanoclásticas del Neógeno que afloran alrededor del lago Sochagota, Paipa (Boyacá). Dos métodos diferentes de síntesis se utilizaron: (1) tratamiento hidrotérmico convencional y (2) fusión alcalina seguida por reacción hidrotérmica. Tanto las materias primas y como los productos zeolíticos sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IRTF) y resonancia magnética nuclear (RMN). Diferentes fases zeolíticas fueron sintetizadas, las cuales incluyen las estructuras tipo faujasita (FAU), filipsita (PHI) y sodalita (SOD). Los resultados muestran que la incorporación de la fusión alcalina fue más eficiente en la conversión hidrotérmica de las materias primas que el tratamiento hidrotérmico convencional, teniendo en cuenta que los productos zeolíticos mostraron mayor grado de cristalinidad y baja cantidad de impurezas. La contribución de este estudio fue aplicar la mineralogía experimental para simular a escala de laboratorio las condiciones geológicas en qué condiciones y de qué compuestos puede llevarse a cabo la formación de zeolitas en un contexto geológico específico, que sería muy importante para definir criterios de exploración de zeolitas naturales en Colombia con perspectivas de explotación rentable de estos recursos minerales en diferentes regiones del país.

* Proyecto de grado **Facultas de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Geología. Director Ph D Carlos Alberto Ríos Reyes

ABSTRACT

Title: SINTESIS OF ZEOLITIC MATERIALS STARTING FROM SEDIMENTARYS AND VOLCANICS ROCKS OFF AREA PAIPA (BOYACÁ).*

AUTHORS: FREDY A. QUINTERO ORTIZ
JOHEL TORRES VALENZUELA *

KEY WORDS: Neogene rocks, synthesis, hydrothermal reaction, zeolites, experimental mineralogy, geological conditions.

DESCRIPTION:

The present study concerns with the synthesis of zeolites from Neogene sedimentary and volcanoclastic rocks outcropping around the Sochagota Lake, Paipa (Boyacá). Two different methods of synthesis were used: (1) conventional hydrothermal treatment and (2) alkaline fusion followed by hydrothermal reaction. Both raw materials and as-synthesized zeolitic products were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and nuclear magnetic resonance (NMR). Several zeolitic phases were synthesized, including the faujasite (FAU), phillipsite (PHI) and sodalite (SOD) framework structures. Results show that the alkaline fusion approach was more efficient in the hydrothermal conversion of the raw materials than the conventional hydrothermal treatment, taking into account that zeolitic products of higher grade of crystallinity and low quantity of impurities were obtained. The aim of this study was to apply the experimental mineralogy to simulate at laboratory scale the geological conditions under what conditions and from what compounds may carry out the formation of zeolites in a specific geologic context, which would be very important to define criteria for exploration of natural zeolites in Colombia, with prospects for profitable exploitation of these mineral resources in different regions of the country.

* Degree project * Facultad physicochemical engineering, school of geology. Director Ph D Carlos Alberto Ríos Reyes

INTRODUCCION

Gracias a sus excepcionales propiedades, las zeolitas naturales han sido ampliamente utilizadas en numerosas aplicaciones científico-tecnológicas, tales como catálisis, adsorbentes y intercambiadores iónicos (Breck, 1974). A nivel mundial, diferentes grupos de investigación dan particular atención a sus propiedades las cuales son muy importantes en la preservación y mejoramiento del medio ambiente. Las zeolitas naturales son actualmente explotadas en diferentes aéreas del mundo y presentan más de 100 usos reportados en agricultura, acuicultura, industria, descontaminación ambiental, materiales de construcción, medicina y veterinaria, productos para el hogar o refrigeración solar. En varios países de Latinoamérica el desarrollo de investigaciones ha permitido encontrar importantes acumulaciones de zeolitas del tipo clinoptilolita. Estos depósitos zeolíticos se presentan en secuencias sedimentarias de origen volcanogénico de reciente edad geológica (Terciario Medio) y consisten principalmente de clinoptilolita que se formaron por la alteración de riolitas y dacitas depositadas en un ambiente lacustre subaéreo. Colombia es un país en donde hay numerosas zonas volcánicas, sin embargo, a diferencia de otras regiones a nivel mundial, hasta la fecha no existen reportes acerca de la existencia de yacimientos potenciales de zeolitas naturales. No existen estudios exploratorios enfocados a la búsqueda de zeolitas en nuestro país.

El enfoque inicial del presente estudio era llevar a cabo un estudio geológico de las rocas que afloran en los alrededores del Municipio de Paipa (Boyacá), realizando un muestreo y caracterización preliminar de rocas y sedimentos que permitiera determinar si estos geomateriales presentaban alteración zeolítica o no. Conscientes de la no existencia de zeolitas en las muestras analizadas, se decidió reenfocar el estudio a determinar la susceptibilidad que presentaban los materiales de partida seleccionados a ser transformados en zeolitas, lo cual se evaluó utilizando dos métodos de síntesis en condiciones hidrotérmicas con el fin de

reconstruir a escala de laboratorio las condiciones bajo las cuales se puede llevar a cabo la formación de zeolitas naturales en un contexto geológico particular. En estos métodos desarrollados se tuvieron en cuenta varias condiciones experimentales, tales como tiempo y temperatura de reacción, relación de materia prima y mineralizante (NaOH). La caracterización de los materiales de partida y de los productos obtenidos se llevo a cabo utilizando técnicas analíticas como difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) y resonancia magnética nuclear (RMN).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GENERAL

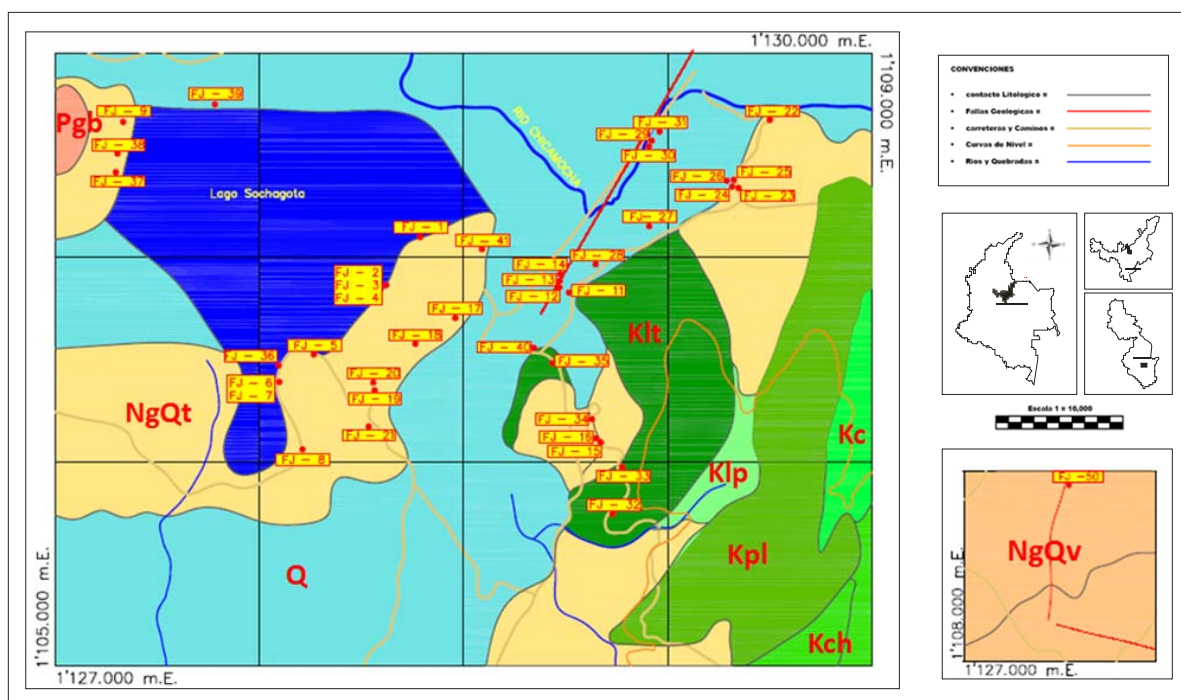
- Llevar a cabo la síntesis hidrotérmica de zeolitas por dos métodos a partir de rocas sedimentarias y volcánicas del sector de Paipa (Boyacá).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar un trabajo de campo y muestreo de rocas sedimentarias, y volcánicas del sector Paipa (Boyacá).
- Caracterización por DRX estos geomateriales, con el fin de establecer la presencia de material zeolítico.
- Evaluar el uso potencial de estos geomateriales como materiales de partida en la síntesis de zeolitas.
- Llevar a cabo la síntesis de zeolitas a través de dos métodos: tratamiento hidrotérmico convencional y fusión alcalina previa al tratamiento hidrotermal.
- Caracterizar por diferentes técnicas analíticas (DRX, FTIR y RMN) las zeolitas sintetizadas.
- Definir condiciones de formación de las zeolitas sintéticas simulando condiciones hidrotermales similares a las encontradas en el contexto geológico.

3. MARCO GEOLOGICO REGIONAL

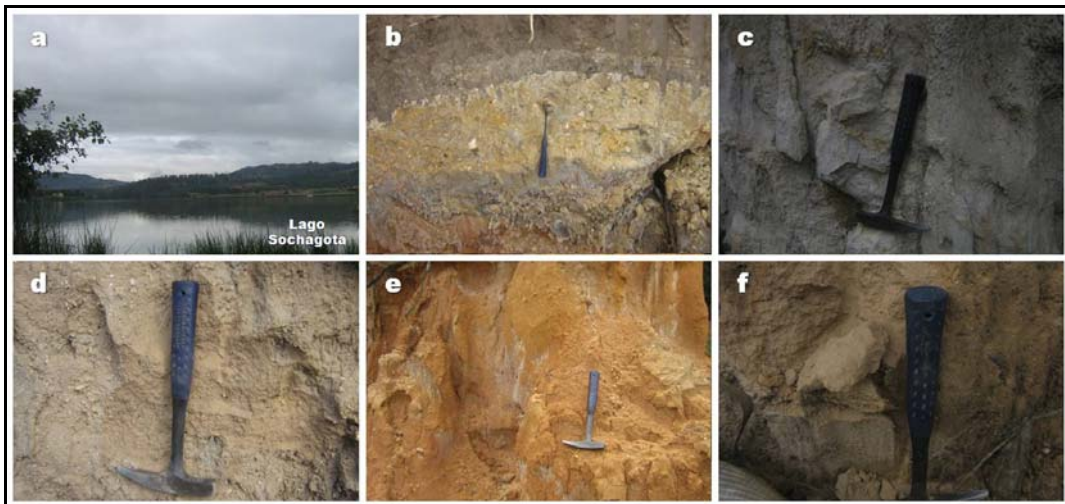
Figura 1. Mapa geológico y muestreo de Paipa (Boyaca). Q Depositos Cuaternarios, NgQt Formación Tilata, Pgb Formación Bogota, Klt Formación Labor y Tierna, Klp Formación los Pinos, Kpl Formación Plaeners, Kc Formación Conejo, Kch Grupo Churuvita y NgQv Vulcanitas (Mapa modificado, INGEOMINAS, Plancha 171 y 191. Escala 1:25.000).



El área de estudio está localizada geográficamente al sur del municipio de Paipa (Departamento de Boyacá), formando parte del altiplano Cundiboyacense, en la zona axial de la Cordillera Oriental. El patrón estructural está caracterizado por la presencia de fallas inversas de dirección NE paralelas a las estructuras regionales de la Cordillera Oriental y fallas normales de dirección NW paralelas a los lineamientos que, según Ujueta (1991), están asociados con rocas volcánicas e intrusivas. Según Pardo et al. (2005), el volcán de Paipa de edad Neógeno podría estar relacionado con estas fallas de dirección NW. Este volcán de Paipa presenta un edificio de 280m sobre el altiplano Cundiboyacense; tiene una caldera con un diámetro máximo de 3km, existiendo domos de lava y variación lateral de facies en depósitos piroclásticos, los cuales suprayacen inconformemente rocas más antiguas (Figura 1). Las rocas más antiguas que afloran allí corresponden a una secuencia de rocas sedimentarias del Cretáceo con diferencias en facies y espesores por el control tectónico que existe, las cuales incluyen las formaciones Tibasosa, Uñe, Conejo, Plaenners, Los Pinos, Arenisca de Labor, Arenisca Tierna, Guaduas y el Grupo Churuvita. Estas unidades están constituidas por una sección gruesa de capas de areniscas con intercalaciones de shales. La Formación Guaduas está caracterizada por la presencia de mantos de carbón. Se presentan igualmente rocas sedimentarias y depósitos inconsolidados del Neógeno y Cuaternario que cubren parte del área y dificultan la interpretación de relaciones estructurales entre las unidades preneógenas en el altiplano Cundiboyacense. La Formación Tilatá (NgQt) aflora en las partes bajas cercanas al Lago Sochagota y con morfología suavemente alomada al E de La Casona, hacia la Vereda Cruz de Murcia. Esta unidad consiste de areniscas cuarzosas, bien seleccionadas, muy friables y de grano fino a grueso, redondeado a subredondeado, con intercalaciones de limolitas y arcillolitas abigarradas, y conglomerados arenosos. Son comunes los óxidos de hierro tanto en los niveles duros como blandos. Se presentan capas de lignito, explotados en la zona como carbón de regular calidad. Pardo et al. (2005) identifican diferentes unidades eruptivas (NgQv) representadas por tefras, depósitos piroclásticos no-litificados, rocas piroclásticas, depósitos

litificados depósitos epiclasticos. Los depósitos Cuaternarios (Qal) se encuentran en zonas bajas como la del Pantano de Vargas, Lago Sochagota y El Salitre al sur de Paipa. Se trata de depósitos de arenas, limos, arcillas y conglomerados correspondientes a la actividad más reciente de tipo aluvial, lacustre y fluvio-lacustre, los cuales descansan en forma discordante sobre rocas más antiguas.

Figura 2. Fotografías de campo mostrando rasgos generales de la litología presente en el área de estudio. a) Fotografía del Lago Sochagota, b) Muestreo en la orilla del lago, muestra FJPZ-3, c) Muestra FJPZ-20, d) Muestra referenciada FJPZ-17, e) muestra FJPZ-1 y f) FJPZ-18.



4. MARCO DE REFERENCIA

4.1 MARCO DE ANTECEDENTES

El 1756, el mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt descubrió el mineral estilbita. Este perdió agua cuando se calentó con una llama de soplete, un proceso ahora conocido como "intumescencia". Él llamó a dicho mineral "zeolita", del griego "zeo", hervir y "lithos" piedra, ya que muchas zeolitas parecen hervir cuando se calientan. A partir de este descubrimiento las zeolitas se consideran como uno de los grupos de minerales más abundantes sobre la tierra. Hasta ahora se han descubierto cerca de 50 especies de zeolitas naturales. La mayoría de las ocurrencias de zeolita naturales puede ser encontrada en uno de los seis ambientes geológicos (Clifton, 1987; Luz, 1994; Mumpton, 1973; Sheppard, 1975): salino o lagos alcalinos, suelos alcalinos, diagenético, sistema abierto, hidrotermal y sedimentos marinos.

La síntesis de zeolitas a partir de rocas sedimentarias y volcánicas, han sido utilizados como materia prima en la obtención de zeolitas. En los cuales se destacan los siguientes trabajos como:

Shin et al., 1997, los cuales trabajaron en la transformación de zeolitas de bajo grado en el intercambio de cationes por reacción hidrotermal con o sin fusión con hidróxido de sodio, tratándose hidrotermalmente con soluciones de 3,4,5 M de NaOH en distintos tiempos que van de 4 a 40h, con fusión o sin fusión del NaOH en polvo a 550°C durante 2h como un pretratamiento de la zeolita Na-P, zeolita Na-X y hidróxido Sodalita fueron identificados como el producto de la reacción, dependiendo de las condiciones de reacción tal como las concentraciones de NaOH y el tiempo de reacción.

Realizaron una síntesis de zeolitas octahidratadas sodalita y Na-P1 de illitas-esmectitas interestratificadas, Accouche et al.,1997. A las cuales corresponde el siguiente análisis: se utilizaron soluciones de 1 y 5M soluciones de NaOH. La reacción se ha realizado sobre el reflujo durante 2 a 24h. Los productos zeolíticos han sido caracterizados por difracción de rayos X (DRX), Infrarrojos IR, absorción, análisis químico y SEM en los cuales se observo. Para 1 y 1,5M soluciones de NaOH fueron formadas zeolita Na-P1. Representa el 47 y 58%, respectivamente, de los correspondientes sólidos finales a un tiempo de reacción de 24h. De 2 a 5M de soluciones alcalinas, y se obtuvo sodalita octahidratada, zeolita con rendimientos de hasta el 76% de los sólidos finales. La capacidad de intercambio catiónico hacia cationes de amonio han sido determinados.

La síntesis de zeolitas NaA de caolinita natural en el cual miraron el efecto de concentración alcalina y la relación del solido /liquido. Inicialmente calcinaron la caolinita a 600°C por 2h. Los análisis de IR y DTA–TG de la calcinación a 600°C confirmaron la transformación de la fase metacaolinita que ha sido detectada durante el proceso de calcinación, el experimento de zeolitización fue llevado en condiciones hidrotermales, la metacaolinita reacciono con soluciones de NaOH de diferentes concentraciones en autoclaves a 105°C por 2h. El producto de reacción fue esencialmente Zeolita NaA con la solución de NaOH de 4N, el efecto de relación solido/liquido en el producto de reacción fue también investigado, la zeolita NaA fue el mayor producto con la relación solido/liquido de 1.25-5.00g/25ml después con el hidróxido de sodalita fue formada una reacción mixta. El producto obtenido del experimento fue caracterizado usando difracción de rayos X (DRX), FTIR y métodos de DTA/TGA. La Zeolita NaA se puede obtener de Caolinita en las condiciones aplicadas que se muestran, y se pudo obtener Caolinita en condiciones mucho más bajas a las temperaturas dadas en la literatura, 700-900°C, como también tiempos menores, Alkan et al.,2005.

Ríos et al., 2006, Sintetizaron zeolitas por transformación hidrotermal de Caolinita y productos industriales, en la solución alcalina que fue investigada a 100°C y presión autógena, durante diferentes tiempos de reacción. Se observó la co-cristalización de Cancrinita sodalita, posiblemente vía Zeolita LTA. Una fase metastable intermedia, a partir de la disolución de la Caolinita, mientras la Zeolita LTA fue sintetizada a partir de la reacción de la metacaolinita. Las zeolitas Na-P1 y filipsita fueron obtenidas después de la reacción alcalina de cenizas volantes y clinker natural, respectivamente. Un proceso de fusión seguido por tratamiento hidrotermal de muestras fundidas se aplicó para obtener faujasita e hidroxisodalita. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja transformada de Fourier, microscopio electrónico de barrido y termogravimetría.

Realizaron un estudio comparativo de dos métodos de síntesis de zeolitas basada en cenizas volantes. El experimento se llevo a escala de laboratorio, donde fueron sintetizadas por tratamiento hidrotermal en NaOH y KOH. Por fusión con NaOH seguido de reacción hidrotermal. Las FA fueron convertidas en faujasitas y hidroxisodalita, no fue obtenido de materiales zeolíticos al usar KOH como activador. En el proceso de síntesis fueron optimizados por la aplicación de rangos anchos de las condiciones del experimento como: temperatura de reacción, tiempo, concentración de hidróxido y relación de solido/solución, Carlos et al., 2009.

4.2 MARCO TEORICO

4.2.1 Zeolitas. Las zeolitas son una familia de minerales de aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos pertenecientes al grupo de los tectosilicatos y constan de un andamiaje de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ sustituidos por un tetraedro de $[\text{AlO}_4]^{5-}$, los cuales comparten uno de sus vértices para formar estructuras abiertas

altamente estables (Mumpton et al., 1993). El nombre de zeolita proviene de las palabras griegas: “zeos” = hervir y “lithos” = piedra; que significa “piedra hirviente”. Este nombre fue dado por el investigador sueco, Cronstedt, quien descubrió en 1756 la estilbita en las cavidades de rocas basálticas según (Bastidas, 2002).

Generalmente es aceptado que dos AlO_4 no pueden estar ligados directamente compartiendo sus vértices en la estructura de la zeolita. La topología de la estructura de la zeolita es dada por un código que consiste en tres letras mayúsculas asignadas por la IZA Structure Comisión (Ming and Mumpton, 93), la cual proporciona la clasificación actualizada.

Existen dos grandes grupos de zeolitas: las sintéticas y las naturales. La primera zeolita sintética fue producida en 1950 por Linde de Union Carbide Corporation en los Estados Unidos. Desde entonces las zeolitas sintéticas tomaron un auge inusitado, hasta el punto de que hoy en día se conocen diferentes patentes relacionadas con la síntesis de estos materiales. Actualmente, las zeolitas sintéticas se utilizan comercialmente más a menudo que las zeolitas naturales debido a la pureza de los productos cristalinos y a la uniformidad de los tamaños de partícula (Breck, 1974). Sin embargo, la preparación de zeolitas sintéticas a partir de fuentes químicas ricas en sílice y alúmina es costosa, lo cual podría remediarse con el uso de minerales arcillosos, tales como Vulcanicas, rocas Sedimentarias, y subproductos industriales.

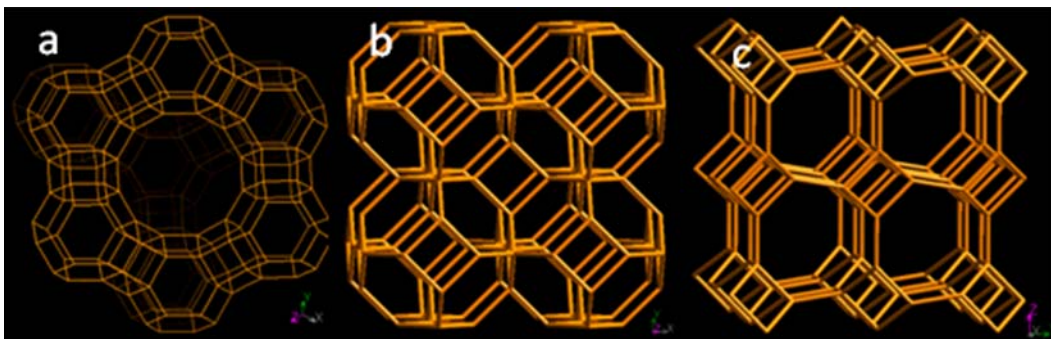
4.2.1.1 Ocurrencia. Se encuentran en la naturaleza en las rocas de diferentes tipos, edades, y ambientes geológicos, principalmente en las rocas sedimentarias y abundantes en rocas volcanoclasticas. Las especies y cantidades de zeolitas que varían en función de la textura y composición de la roca huésped, composición del agua intersticial, edad y temperatura. Se forman durante la

deposición y enterramiento, generalmente por la reacción de los poros con el agua y materiales aluminosilicatos. (Ej: vidrio volcánico, feldespatos, sílice biogénico y minerales de arcilla) según Mumpton (1993).

4.2.1.2 Mineralogía y Origen. Las tres cuartas partes de la corteza terrestre está constituida por minerales formados alrededor de un armazón tridimensional de tetraedros SiO₄ enlazados. Estos minerales pertenecen a la clase de los tectosilicatos, que provienen de un proceso denominado “desvitrificación” de origen de cristal volcánico (Tamanes, 2000), en los que todos los iones de oxígeno de cada tetraedro SiO₄ están compartidos con los tetraedros vecinos, dando lugar a una estructura con fuertes enlaces, en la que la relación Si:O es 1:2. En este tipo se encuentran las zeolitas.

4.2.1.2.1 Estructura. Se caracteriza por un entramado tridimensional básico de tetraedros [SiO₄]₄ sustituidos por [AlO₄]⁻⁵ (Ming and Mumpton, 93), balanceados por los cationes, en donde las moléculas de agua se alojan con un elevado grado de libertad en las cavidades y canales de comunicación, esto explica la gran capacidad de cambio cationico y la deshidratación reversible que las caracteriza (Figura.4).

Figura 3. Estructura de las zeolitas a) Faujacita, b) Sodalita y c) Filipsita. (Tomado International Zeolite Association <http://www.iza-online.org>).



4.2.1.2.2 Composición Química. Las zeolitas son aluminosilicatos con elementos alcalinos y alcalinotérreos, cuya fórmula general corresponde a:
 $M_x/nAl_xSi_yO_2(x+y)wH_2O$

Donde M representa un catión intercambiable de valencia y es generalmente un elemento del grupo I o II, aunque otro metal y cationes orgánicos pueden balancear la carga negativa creada por la presencia de Al en la estructura; x es el número de Al; y es el número de Si; w, son moléculas de H₂O (van Bekkum et al., 2001).

El más importante entre los alcalinotérreos es el Ca y en menor proporción el Ba. Los elementos alcalinos presentes son Na y K en menor medida.

Las zeolitas se forman por la reacción en los poros de materiales sólidos con agua. El reactante común es el vidrio volcánico, pero otros reactantes son: arcilla, montmorillonita, plagioclasas, nefelina, sílice biogénico y cuarzo.

4.2.1.2.3 Origen. El origen de las zeolitas es muy diverso, fundamentalmente secundarias, como producto de aguas termales sobre aluminosilicatos (feldespatos y otros) a través de grietas y cavidades. Las zeolitas hidrotermales, como la natrolita, son producto de la cristalización a partir de soluciones magmáticas residuales. Otras zeolitas son producto del metamorfismo de bajo grado de ciertas rocas básicas. Algunas zeolitas metamórficas son laumontita, la heulandita y la wairakite. Con frecuencia las zeolitas aparecen en los yacimientos de cobre, plata, pirrotina y magnetita encontrándose relacionado con los productos de la alteración de dichos materiales mediante soluciones alcalinas.

Las zeolitas que provienen de sedimentos, se caracterizan por ser aglomerados de cristales de muy pequeñas dimensiones y a menudo con

caras cristalinas mal desarrolladas. Son este tipo de formaciones las que han dado los grandes depósitos de interés tecnológico según Mumpton (1993).

Cinco zeolitas ocurren más comúnmente en rocas sedimentarias: Analcima, Clinotilolita, Heulandita, Laumontita y Philipsita. Un grupo adicional de zeolitas existe en grado de abundancia: Chabolizita, Erionita, Morderita, Natrolita y wairakita (Kalló and Sherry, 1998).

Las especies de zeolitas dependerán de la temperatura, presión y de varios parámetros químicos: actividad de la relación de Si para Al, actividad de Ca^{+2} , Na^{+} y K^{+} , también la actividad o presión parcial del H_2O .

4.2.1.3 Propiedades y aplicaciones de las zeolitas. Las aplicaciones de las zeolitas se hallan en función de sus propiedades físico-químicas, tales como su capacidad de intercambio iónico, la absorción y la deshidratación-hidratación como procesos físicos. Todas estas propiedades están ligadas, tal como se ha indicado anteriormente a su estructura, armazón molecular y a su posición catiónica.

La zeolita es de gran interés económico debido a sus propiedades físico-químicas y a las particularidades excepcionales de su estructura, estas propiedades la convierten en un mineral con diversas aplicaciones en la industria, agricultura, ganadería, en la industria de alimentos, industria de materiales energéticos, en la construcción, en la purificación de fuentes hídricas o la potabilización del agua, purificación y separación de gases.

4.2.1.3.1 Adsorción. En condiciones ambientales la cavidad central, así como sus canales se hallan repletos por moléculas de agua en forma de esferas, que rodean a los cationes intercambiables. Si las aguas desplazadas a temperatura adecuada (según tipo de zeolita), estas serán capaces de

adsorber moléculas cuyo diámetro sea inferior al de los canales y cavidad central, reteniéndolas adentro de las mismas.

Además de su capacidad para separar moléculas gaseosas en función de sus tamaños y formas, por la disposición de cargas dentro de su cavidad y canales deshidratados (presencia de cationes libres) debido a la sustitución del aluminio por silicio, dan lugar a momentos dipolares, capaces de adsorber de forma selectiva compuestos de moléculas polares tales como H₂O, CO₂, SH₂, siendo adsorbidos preferentemente las moléculas no polares.

Para el caso particular del agua, es un proceso de hidratación-deshidratación o físico de adsorción-resorción, que varía en función de la presión, temperatura, así como del tipo de zeolita, siendo el efecto directo endotérmico y la rehidratación exotérmica, la más importante de esta propiedad está dada porque ocurre sin que se produzca alteración estructural de estos minerales (Bastidas, 2002)

4.2.1.3.2. Actividad alcalina. Las zeolitas modificadas mediante intercambio catiónico, adquieren cationes metálicos de Ni, Co, Cu, Zn, y otros. Los cuales ayudan a obtener los centros activos catalíticos que sirven para acelerar diferentes procesos químicos, tanto en sistemas líquidos como gaseosos y biogénicos.

La propiedad de catálisis ha servido para investigar más profundamente en trabajos de descontaminación y en purificación de gases de automotores, para la eliminación de: NO₂, CO, CO₂. La eliminación de pestilentes de fábricas de pescado ha sido tratada con zeolitas activadas con cationes ácidos, como también en la industria del petróleo son utilizadas en la refinación del hidrocarburo usado como soportes catalíticos (Gomez, 2001).

4.2.1.3.3 Intercambio Catiónico y Tamiz Molecular. La capacidad de las zeolitas para intercambiar sus cationes hace de estas un medio excelente para estudiar el fenómeno de intercambio iónico, pero su importancia radica en que pueden modificar sus propiedades de absorción (tamaño de poro, fuerza de interacción con los absorbidos) y sus propiedades catalíticas. La mayor o menor proporción de aluminio en su estructura, muestra para cada tipo de zeolita, una selectividad diferente hacia determinados cationes.

El tamiz molecular consiste en que según el tipo de zeolita, estas son capaces de permitir que las moléculas cuyo diámetro sea inferior a los canales y cavidad central puedan pasar al interior de la zeolita y puedan ser adsorbidas internamente. De esta manera hidrocarburos tales como pentano y octano que tienen diámetros de $4,3\text{\AA}$ pueden ser retenidos por las zeolitas con cavidades similares, mientras los isopropanos e iso-butanos con 5\AA no podrán ser retenidos por estas. Basados en esta propiedad, se han desarrollado un sin número de tecnologías por el método de Pressure Swing Adsorption (PSA) para la obtención y separación de gases puros como: O_2 , N_2 , Ar, H etc (Bastidas, 2002).

4.2.1.3.4 Estimulación Biológica. Esta propiedad le permite a la zeolita estimular biológicamente diferentes procesos que sean aeróbicos como anaeróbicos, disminuyendo los tiempos de residencia en las reacciones fermentativas, así como interactúan con los microorganismos.

Las zeolitas naturales activan los procesos de fermentación por mecanismos aun no estudiados profundamente, así en la aplicación del biocompost los periodos de actividad de los microorganismos mesófilos y termófilos se ven acortados, igual sucede con los procesos de fermentación de leche o de la cerveza (Gaibor 2002).

En la aplicación para el tratamiento de los fondos de las camaroneras (lodos) así como de los lodos activos, los volúmenes de estos se disminuyen por lo menos en una tercera parte, producto de la intensa actividad biológica que se desarrolla al utilizar la zeolita.

4.2.2. Síntesis. La síntesis 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 (material de partida) que facilita la formación de silicatos y aluminatos de sodio solubles en agua, refuerzan la formación de zeolitas durante el tratamiento hidrotérmico después de la fusión (Keka *et al.*, 2004).

En la síntesis de Fusión, el material calcinado se mantiene por un tiempo a temperatura ambiente y posteriormente disuelto en agua destilada, para agitarse y luego dejar envejecer por el tiempo que se considere necesario para la obtención del material zeolítico.

La síntesis hidrotérmica de zeolitas (Sandoval *et. Al.* 2008) supone la transformación de una mezcla de compuestos de Si y Al, cationes metálicos, moléculas orgánicas y agua en aluminosilicatos cristalinos. El proceso de conversión del gel amorfo en zeolitas se activa térmicamente y tiene lugar en un intervalo de temperatura que va desde 60°C hasta 200°C, según el contenido de silicio presente en las mismas.

En la síntesis hidrotérmica, el gel se suele mantener cierto tiempo por debajo de la temperatura de cristalización, en lo que se llama periodo de envejecimiento. Durante esta etapa tiene lugar la disolución o despolimerización de la sílice, la cual se produce por las condiciones utilizadas en la síntesis, consiguiéndose un aumento de la concentración de sílice en la disolución. Después de la despolimerización de la sílice, los aniones silicatos que se forman se condensan,

dando lugar a especies oligoméricas en disolución. En estas disoluciones alcalinas, los silicatos oligomérico aniónico reaccionan con el aluminio, que se encuentran como $Al(OH)^4$, produciendo la estructura del aluminosilicato. La condensación y polimerización de estas unidades oligoméricas son esenciales para la nucleación y crecimiento de las zeolitas. El posterior crecimiento de los cristales tiene lugar en los núcleos formados por la unión de los precursores, obteniéndose cristales de mayor tamaño. En la actualidad se considera que el crecimiento de los cristales ocurre generalmente en disolución, más específicamente, por condensación de las especies en disolución en la superficie del cristal.

5. METODOLOGIA

5.1. TRABAJO DE CAMPO

Se realizaron una serie de observaciones de campo y se colectaron muestras de rocas sedimentarias, rocas volcánicas y depósitos cuaternarios aflorantes en los alrededores del municipio de Paipa (Boyacá) con el fin de llevar a cabo el análisis de difracción de rayos X que permitieran establecer la presencia o no de minerales del grupo de las zeolitas. La Figura 1 muestra los sitios de muestreo, así como las muestras utilizadas tanto en la inspección preliminar en la búsqueda de zeolitas naturales como materiales de partida en la síntesis de zeolitas.

5.2. MATERIALES DE PARTIDA Y MODIFICACION

Las muestras utilizadas en el presente estudio como materias primas para la síntesis de zeolitas fueron fragmentadas en un triturador de mandíbulas marca RETSCH-BB200 hasta alcanzar partículas tamaño arena; posteriormente, estas partículas se pulverizaron en un mortero de ágata electrónico marca RETSCH RM 100, hasta obtener partículas tamaño arcilla; finalmente, estas partículas se tamizaron en un equipo RO-TAP con el fin de utilizar partículas inferiores al tamiz de tamaño 200 mesh (63 μm) en la síntesis de zeolitas.

5.3. SINTESIS DE ZEOLITAS

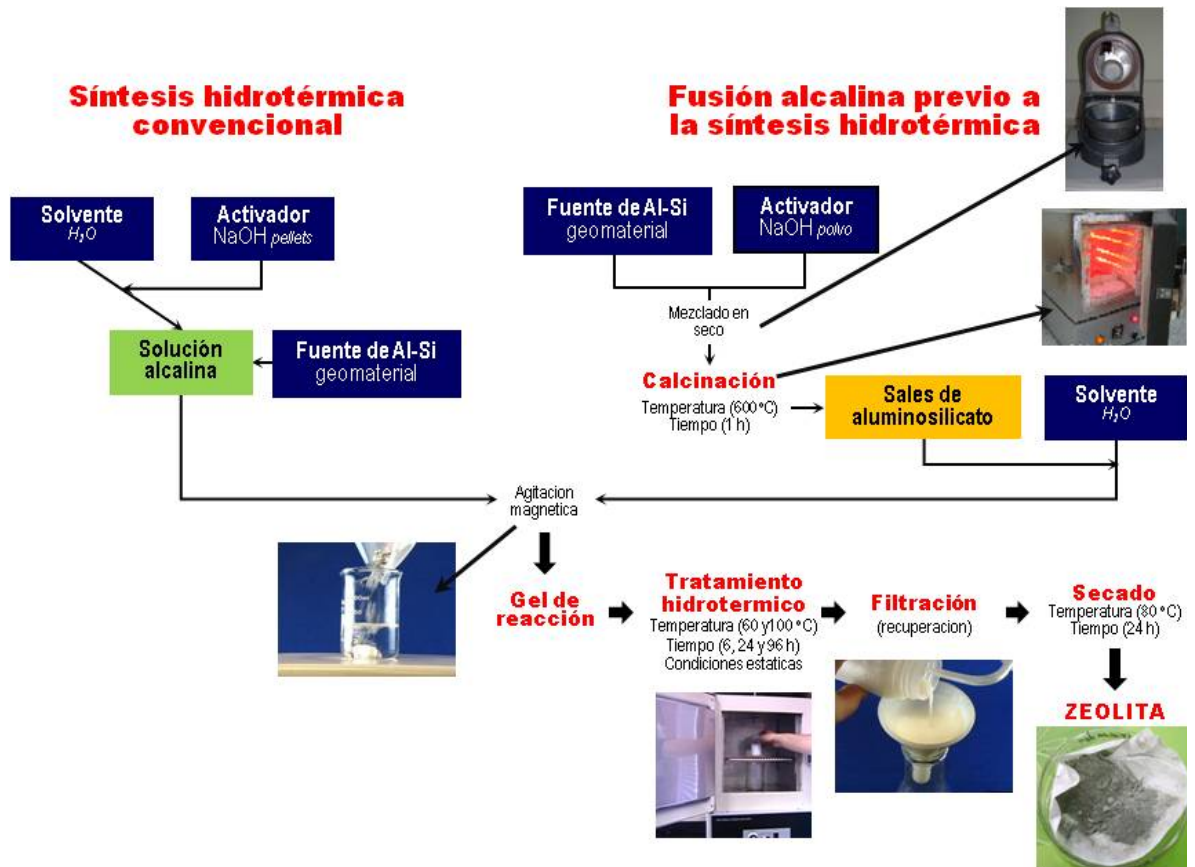
Una vez conocida la composición mineralógica de los materiales de partida seleccionados, se procedió a realizar los experimentos de síntesis de zeolitas. El procedimiento de síntesis se llevó a cabo por dos métodos: (1) tratamiento hidrotérmico convencional y (2) fusión alcalina seguida de tratamiento hidrotérmico, utilizando como agente activante hidróxido de sodio. Adicionalmente, se estudió la influencia de la temperatura y el tiempo de reacción, así como de la

concentración de NaOH en el tratamiento hidrotérmico del proceso de zeolitización. Las condiciones experimentales utilizadas en la síntesis de zeolitas por los dos métodos se muestran en la (Tabla 1).

En el **método de tratamiento hidrotérmico convencional**, inicialmente, se disolvieron pellets de hidróxido de sodio en agua destilada con el fin de preparar soluciones alcalinas 1 y 3 M; posteriormente, los geomateriales seleccionados se añadieron a estas soluciones en una relación de solución alcalina/geomaterial de 32ml/4g. La adición progresiva de los materiales utilizados se realizó en un vaso de precipitado de 50 ml en condiciones de agitación magnética (agitador magnético marca Fisher Scientific) durante 30 minutos con el fin de obtener un gel de reacción. Esta fue luego transferida a reactores de politetrafluoroetileno PTFE (teflón) de 65 cm³, los cuales se introdujeron en una estufa Marca Blinder para realizar el tratamiento en condiciones hidrotermicas a 100°C durante 6, 24 y 96 horas.

En el **método de fusión alcalina previa al tratamiento hidrotérmico**, inicialmente, se mezclaron en el mortero de ágata electrónico NaOH en pellets (99% Aldrich) con cada uno de los geomateriales seleccionados manteniendo una relación activador alcalino/geomaterial = 1.2, hasta obtener una mezcla homogénea. La mezcla resultante se calcinó en la mufla marca BUEHLER a 600°C durante 1 h. El producto alcalino fundido se disolvió en agua (relación agua/producto alcalino fundido = 4.89 ml/g), con agitación por 30 min hasta obtener un hidrogel homogéneo. Para realizar la cristalización, el gel de reacción se transfirió a los reactores de teflón de 65 cm³, introduciéndose estos en la estufa para realizar la reacción hidrotermal a 80°C durante 6, 24 y 96 horas.

Figura 4. Diagrama de flujo mostrando los metodos de síntesis de zeolitas.



En ambos métodos, una vez terminado el proceso de calentamiento el material obtenido se filtró al vacío y se lavó con agua destilada hasta obtener un pH de 7 en el filtrado, con el fin de remover el exceso de álcalis. Finalmente, las muestras fueron secadas a temperatura ambiente durante 24 horas. Las condiciones experimentales utilizadas en la transformación hidrotérmica de los geomateriales en zeolitas son mostradas en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones experimentales para la síntesis de zeolitas.

Método hidrotermal previa fusión												
NM	M(g)	NaOH(g)	Fusión alcalina		Agitación	Reacción hidrotermal				H/PF (ml/g)	Fases zeolíticas	Otras fases
			T/°C	t/h		t/h	T/°C	t/h	t/h			
FJPZ11	8.0	9.6	600	1	½	60	6	24	96	5.0	FAU	Qtz y Kao
FJPZ-24	8.0	9.6	600	1	½	60	6	24	96	5.0	FAU Y SOD	Qtz y Kao
FJPZ-50	8.0	9.6	600	1	½	60	6	24	96	5.0	PHI	Cri, Qtz, Tri y Ab

Método alcalino hidrotermal													
NM	H ₂ O(ml)	NaOH(g)	M(g)	NaOH(M)	Agitación	Reacción hidrotermal				Fases zeolíticas		Otras fases	
						t/h	T/°C	t/h	t/h	1M	3M	1M	3M
FJPZ-11	100	4.0	4.0	1.0, 3.0	½	100	6	24	96	PHI y SOD	SOD	Kao y Qtz	Kao y Qtz
FJPZ-24	100	4.0	4.0	1.0, 3.0	½	100	6	24	96	PHI	SOD	Kao y Qtz	Kao y Qtz
FJPZ-50	100	4.0	4.0	1.0, 3.0	½	100	6	24	96		PHI	Cri, Qtz, Tri Y Ab	

NM, numero de muestra; M, muestra; H/PF, agua/producto de la fusión

5.4. CARACTERIZACION FISICOQUIMICA DE MATERIALES DE PARTIDA Y ZEOLITAS

5.4.1. Análisis por difracción de rayos X. Los especímenes fueron montados en porta muestras de aluminio mediante la técnica de llenado lateral. La toma de datos de difracción se realizó en un difractómetro marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB del Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (Venezuela), operando en geometría Bragg–Brentano con radiación CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$); voltaje 40 KV; amperaje 30 mA; rango de medición 2–50° (2 θ); tiempo de muestro / paso 0.4 s; Intervalo de muestreo 0.02° (2 θ); monocromador de grafito; rendijas DS 1°, RS 0.3mm, SS 1°. La identificación de fases se llevo a cabo mediante la comparación

de los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

5.4.2. Análisis por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier. La información estructural de los materiales de partida y de productos zeolíticos representativos fue confirmada por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier FT-IR, utilizando un espectrómetro marca Bruker, modelo Tensor 27, de la Universidad Industrial de Santander (Colombia) en la región de 4000-440 cm^{-1} . Aproximadamente 2 mg de la muestra mas 200 mg de KBr se pesaron, pulverizándose en un mortero. La mezcla resultante fue luego prensada a 5 ton/cm^2 en una pastilla.

5.4.3 Análisis de resonancia magnética nuclear. Espectros de resonancia magnética nuclear de estado sólido del ^{29}Si y ^{27}Al se registraron a temperatura ambiente en un espectrómetro Varian UNITY INOVA de la Universidad de Durham (Inglaterra) operando a 59.56 MHz para ^{29}Si y 104.20 MHz para ^{27}Al . Los espectros fueron obtenidos utilizando una secuencia de pulsos de polarización directa con rotación al ángulo mágico. Los desplazamientos químicos fueron referenciados con respecto a tetrametilsilano (TMS) para ^{29}Si y 1 M de solución acuosa de AlCl_3 para ^{27}Al .

6. RESULTADOS

6.1. DESCRIPCION MACROSCOPICA Y CARACTERIZACION FISICOQUIMICA DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

A continuación se describen brevemente los rasgos macroscópicos de los geomateriales seleccionados en el presente estudio para la síntesis de zeolitas. La muestra FJPZ-11 corresponde a subarcosa de grano muy fino a fino, matriz lodo soportada, compuesta por feldespato (plagioclasa), cuarzo, color blanco, con presencia de caolinita producto de las alteraciones del feldespato, fisil, no compacta, se disgrega a mano y no se observa estratificaciones. La muestra FJPZ-24: Es también una roca de subarcosa de grano muy fino a fino con un alto contenido de feldespato y cuarzo, matriz lodo soportada de color blanco (caolinita) producto de la alteración del Feldespato. La muestra FJPZ-50: Corresponde a una roca ígnea tipo puzolana, con fenocristales de feldespato plagioclasa de color blanco, los cuales se encuentran en una matriz de color blanco y con una gran cantidad de poros, compuesta de vidrio volcánico.

Los perfiles de difracción de rayos X de los materiales de partida (FJPZ-11, FJPZ-24, FJPZ-50) utilizados en la síntesis de zeolitas (Figura 7, 8 y 9) revelan reflexiones de alta intensidad atribuidas a cuarzo y caolinita, aunque también se observa la presencia de albita, cristalobalita y tridimita. En el caso de la muestra de puzolana (FJPZ-50), el carácter amorfo es revelado por su respuesta en el perfil de difracción obtenido. A continuación se presentan los resultados de la activación de los geomateriales arriba descritos en condiciones hidrotermicas.

Figura 5. Muestra del material de partida a) fotografía de la muestra FJPZ-24 roca Subarcosa, b) muestra FJPZ-11 roca Subarcosa y c) muestra de roca FJPZ-50 roca Puzolana

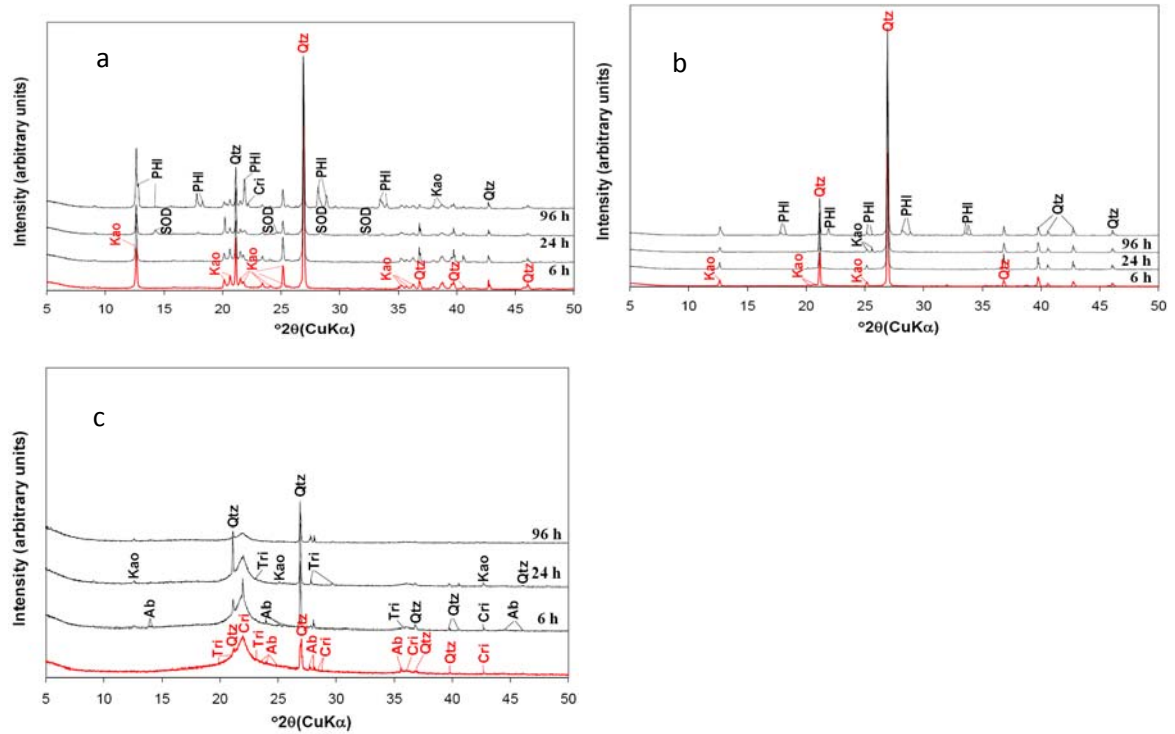


6.2. EVALUACION DE LA TRANSFORMACION DE GEOMATERIALES EN ZEOLITAS

6.2.1. Análisis de difracción de rayos X

6.2.1.1. Activación de geomateriales en soluciones de NaOH 1 M

Figura 6. Perfiles DRX de la activación de los geomateriles en solución de NaOH 1M. a) Perfiles DRX de la muestra FJPZ-11, b) Perfiles DRX de la muestra FJPZ-24 y c) Perfiles DRX de la muestra FJPZ-50.

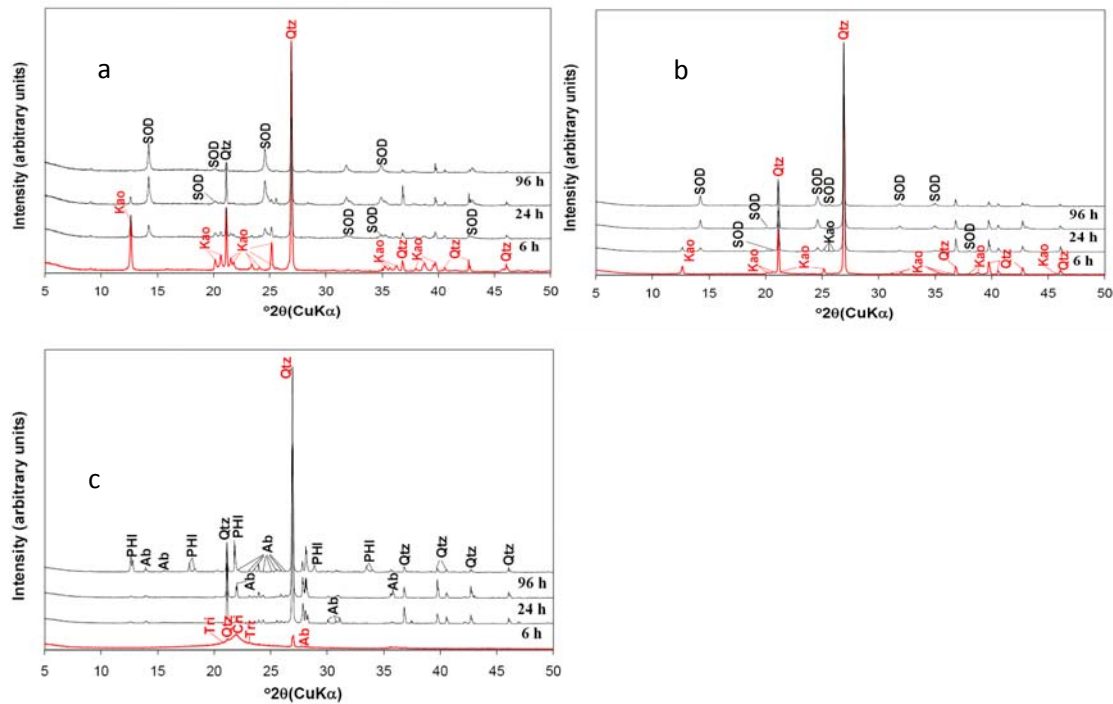


La transformación de geomateriales en zeolitas en soluciones alcalinas de NaOH 1M produjo las siguientes fases zeolíticas: filipsita y sodalita, con la presencia de fases relicticas pertenecientes a los materiales de partida, lo cual indica una baja eficiencia en el proceso de activación. A partir de la muestra FJPZ-11, se observó que los picos correspondientes a cuarzo y caolinita tienden a presentar una intensidad constante, aunque con el aumento del tiempo de reacción se apreció la aparición de sodalita (después de 24 horas), la cual fue luego acompañada por la aparición después de 96 horas de filipsita. En el caso de la muestra FJPZ-24, la única fase zeolítica formada fue filipsita, la cual sin embargo solo se formó después de 96 horas. La activación de la muestra FJPZ-50 no fue exitosa, como no se formó fase zeolítica alguna y solo se observó una disminución de la

intensidad de los picos de la cristobalita y un aumento de la misma correspondiente a los picos del cuarzo en la Figura 7.

6.2.1.2. Activación de geomateriales en soluciones de NaOH 3 M

Figura 7. Perfiles DRX de la activación de los geomateriales en solución de NaOH 3M. a) Perfiles DRX de la muestra FJPZ-11, b) Perfiles DRX de la muestra FJPZ-24 y c) Perfiles DRX de la muestra FJPZ-50.



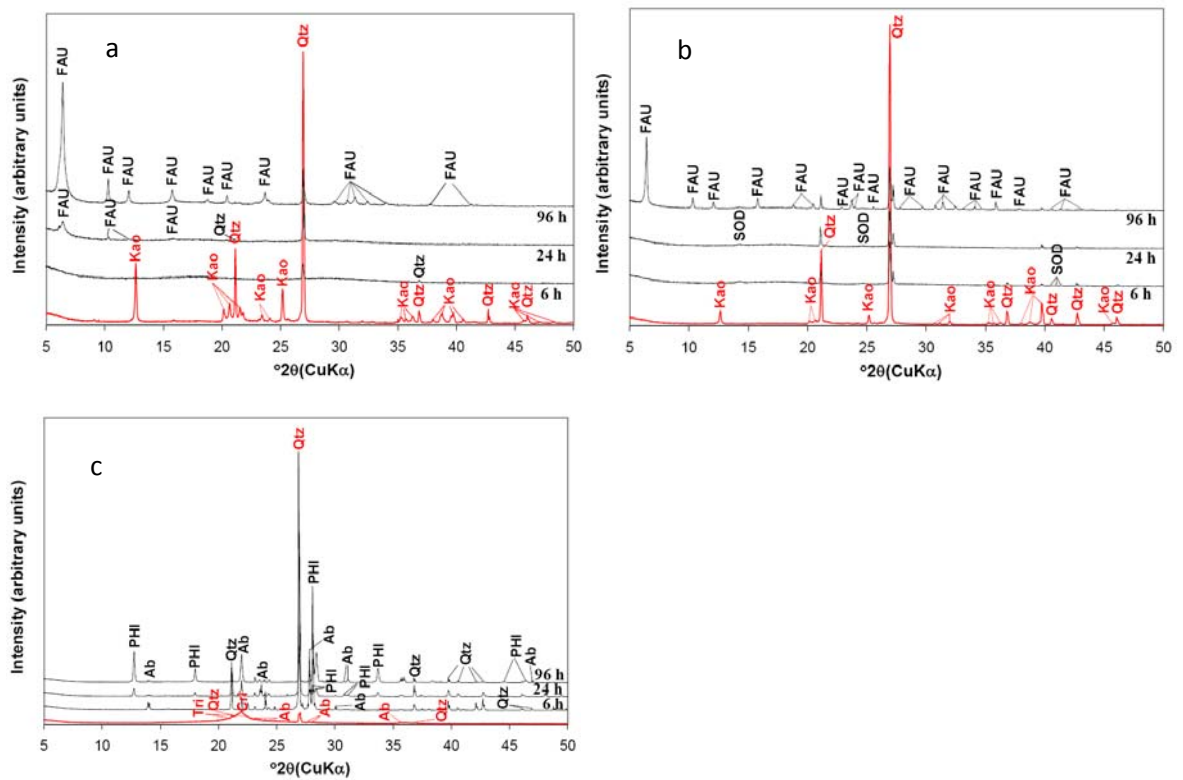
A continuación se describe el efecto producido por la concentración del agente activante en la transformación de los geomateriales en soluciones de NaOH 3 M. Los perfiles de difracción de rayos X de la Figura 8 revelan que el aumento de la concentración de NaOH en solución favoreció la formación de zeolitas de tipo filipsita o sodalita en todos los casos, con una progresiva disminución de la intensidad de los picos de las fases minerales presentes en los materiales de partida, presentándose generalmente su desaparición después de 96 horas. No

obstante, en los productos resultantes de la síntesis siempre se observó la presencia de fases relicticas de los materiales de partida. A partir de la muestra FJPZ-11, se observó la progresiva disolución de la caolinita entre 6 y 24 horas de reacción, desapareciendo después de 96 horas. Los picos característicos del cuarzo solo mostraron una disminución de su intensidad, lo cual indica la estabilidad de este mineral durante el tratamiento hidrotérmico. Por otra parte, la progresiva disolución de las fases minerales del material de partida estuvo acompañada por la aparición de sodalita solo después de 6 horas. Entre 6 y 96 horas se observó un progresivo aumento de la intensidad de los picos característicos de esta fase zeolítica. La activación de la muestra FJPZ-24, produjo resultados muy similares a los observados en el caso anterior, excepto por el hecho de que la sodalita presentó picos de menor intensidad. La activación de la muestra FJPZ-50 mostró como esta perdió su carácter amorfo y progresivamente se transformó en materiales cuya característica principal fue la aparición de filipsita solo después de 96 horas, el aumento de intensidad de los picos característicos del cuarzo y la presencia de fases relicticas en los productos obtenidos.

6.2.1.3. Activación de geomateriales a partir de fusión alcalina previo al tratamiento hidrotérmico. Los perfiles de difracción de rayos X de la Figura 9 revelan la eficiencia de incorporar una etapa de fusión alcalina previo al tratamiento hidrotérmico, como quiera que en todos los casos se observó la casi total transformación de los materiales de partida en zeolitas tipo faujasita y filipsita de alta pureza, con sodalita como fase metastable, aunque con relictos de cuarzo. La activación de la muestra FJPZ-11 mostró la rápida disolución de la caolinita solo después de 6 horas de reacción, acompañada de la progresiva disminución de la intensidad de los picos característicos del cuarzo, fase mineral que se persistió en los productos obtenidos. Por otra parte, la aparición de faujasita se registró después de 24 horas, mostrando un aumento de la intensidad de sus picos característicos entre 24 y 96 horas. La activación de la muestra FJPZ-24,

produjo resultados muy similares a los observados en el caso anterior, excepto por el hecho de que la sodalita se formo después de 6 horas y previo a la aparición de faujasita después de 96 horas, lo cual podría indicar el carácter metastable de la sodalita durante la reacción química. La faujasita obtenida presento picos de menor intensidad en comparación con el caso anterior. La activación de la muestra FJPZ-50 mostro la pérdida del carácter amorfo, con la progresiva transformación de fases minerales, excepto por el progresivo aumento de intensidad de los picos característicos del cuarzo, con la presencia de albita y zeolita tipo filipsita. Esta se formo a partir de 24 horas mostrando un aumento de intensidad de sus picos característicos con el tiempo de reacción.

Figura 8. Perfiles DRX de la activación de los geomateriles apartir de la fusión alcalina previo al tratamiento hidrotermico. a) Perfiles DRX de la muestra FJPZ-11, b) Perfiles DRX de la muestra FJPZ-24 y c) Perfiles DRX de la muestra FJPZ-50.

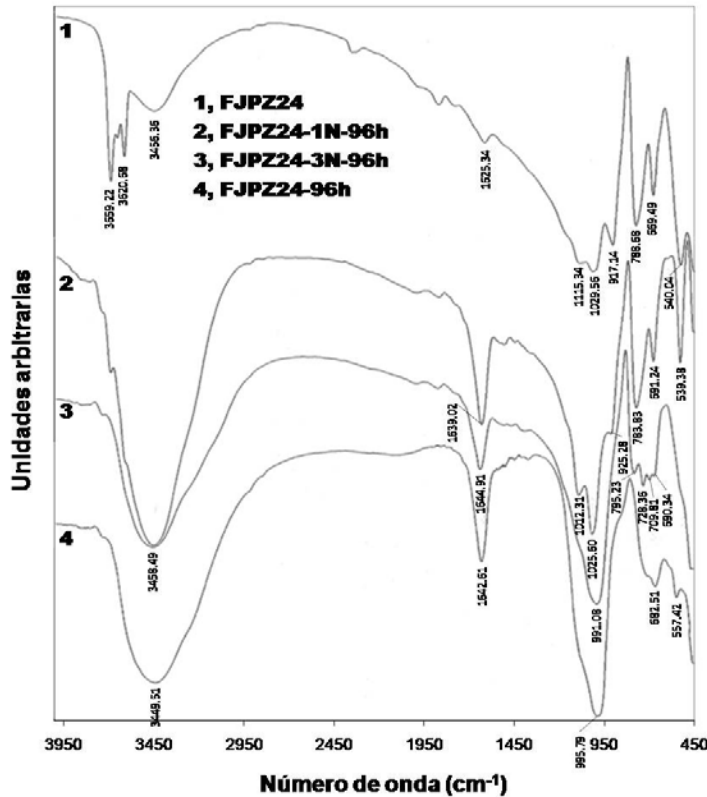


6.2.2. Análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

Con base en los resultados obtenidos en el análisis de difracción de rayos X se selecciono la secuencia de activación de la muestra FJPZ-24, con el fin de mostrar los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (Figura 10), los cuales muestran cambios interesantes cuando el material de partida reaccionó en condiciones hidrotérmicas. Los picos característicos para el material de partida se hacen menos pronunciados en algunas regiones, lo cual se traduce en su desaparición, aunque algunas veces solo se debilitan en intensidad. En este trabajo se observaron las vibraciones características tanto de las fases minerales presentes en el material de partida como en los productos sintetizados. No obstante, en otros casos algunas bandas de vibración se movieron hacia mayores o menores frecuencias. Las bandas a 3659.22, 3620.68 y 3456.36 cm^{-1} corresponden a frecuencias de vibración del enlace oxígeno-hidrógeno perteneciente a las moléculas de agua retenidas en el material de partida. Las vibraciones características de la caolinita a 1115.34, 1029.56 (superficie de flexión del enlace O-H), 917.14 (flexión interior del enlace O-H), 788.68, 669.49 y 540.04 cm^{-1} fueron observadas. Las bandas a 1625.34, 1029.56 (vibraciones asimétricas de estiramiento T-O) y 788.68 (vibraciones simétricas de estiramiento T-O) cm^{-1} son características para el cuarzo. Coincidente con la paulatina desaparición de las bandas características del material de partida aparecen las bandas típicas de los materiales zeolíticos, incluyendo la tensión asimétrica de T-O (T = Al o Si) localizada en la región 950-1250 cm^{-1} , y la tensión simétrica de T-O localizada en la región 660-770 cm^{-1} . Las bandas en la región 500-650 cm^{-1} están relacionadas a la presencia de anillos dobles (D4R y D6R) en la estructura de los materiales zeolíticos. Las bandas a 557.42, 682.51 y 995.79 cm^{-1} corresponden a la vibración de anillos dobles hexagonales, al estiramiento simétrico y al estiramiento asimétrico, respectivamente, atribuibles a la faujasita. Las bandas en la región 450-500 cm^{-1} representan vibraciones internas de T-O de la sodalita.

Figura 10. Espectros de infrarrojo por transformada de Fourier de muestras representativas durante la activación del geomaterial FJPZ-24.

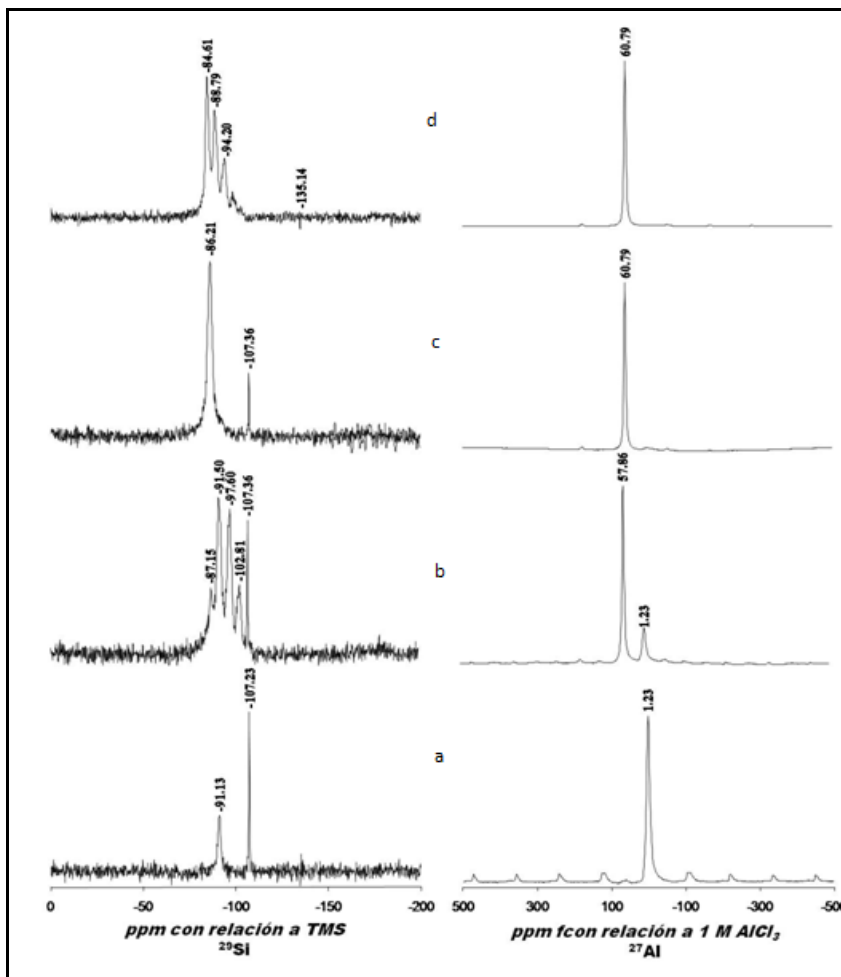
Figura 9. Espectros de infrarrojo por transformada de Fourier de muestras representativas durante la activación del geomaterial FJPZ-24.



6.2.3. Analisis de resonancia magnetica nuclear. Los espectros de resonancia magnetica nuclear para ^{29}Si y ^{27}Al NMR del material de partida y de los productos sintetizados se ilustran en la Figura 11. El espectro para ^{29}Si del material de partida (Figura 11a) exhibe dos señales bien resueltas a -91.13 y -107.23 ppm atribuidas a la existencia de dos distintos sitios de silicio y que revelan la presencia de caolinita y cuarzo, respectivamente, tal y como se ha reportado en estudios previos (e.g. Barron et al., 1983; Thompson and Barron, 1987; Hayashi et al., 1992; Letaief et al., 2006). Los valores de cambio químico de los espectros para ^{29}Si del material de partida activado se ilustran en las (Figuras 11b-d), indicando la ocurrencia de diferentes sitios de silicio correspondientes a las fases zeolíticas

obtenidas, así como relictos de caolinita y cuarzo. El espectro para ^{27}Al (Figura 11a) consiste de una simple resonancia a 1.23 ppm, el cual es asignado al Al coordinado octahedricamente en la caolinita y el cuarzo. Los espectros para ^{27}Al del material de partida tratado hidrotérmicamente (Figuras 11b-d) presentan una resonancia a 1.23 ppm atribuida a Al octahedrico (correspondiente a fases relicticas) y líneas de resonancia a 57.86 y 60.79 ppm, las cuales son atribuidas a Al tetrahedrico.

Figura 10. Espectros de resonancia magnetica nuclear para ^{29}Si y ^{27}Al NMR del material de partida y de los productos sintetizados.



7. DISCUSION

Es indudable que nos maravillamos al observar los fenómenos naturales que ocurren en el contexto real, traducidos como procesos permanentes de movimientos y de transformaciones que sufre la naturaleza. A diferencia de otras ciencias la física y la química, las cuales tienen, en general, menos dificultad para reproducir en el laboratorio fenómenos naturales relacionados con estas, la geología, ciencia con una dimensión histórica fundamental, es la que tiene mucho más restringida esta posibilidad porque las condiciones en que se llevan a cabo los fenómenos geológicos hacen difícil, cuando no imposible, reproducirlas en un laboratorio debido a condicionantes físicos, químicos, espaciales y temporales. Por lo tanto, el uso de modelos analógicos en geología ha venido adquiriendo importancia en la reproducción de fenómenos geológicos, obviando las dificultades, al realizar las experiencias en contextos espaciales y temporales más reducidos y condiciones físico-químicas análogas a las reales. Los fenómenos geológicos son manifestaciones naturales recurrentes, que tienen su origen en la dinámica interna y externa de nuestro planeta Tierra, las cuales se registran en distintas formas de liberación de energía. No obstante, los geólogos siempre se están enfrentando a la tarea de reconstruir los acontecimientos que han ocurrido a gran escala y del remoto pasado sirviéndose para ello de evidencias de aquellos acontecimientos. El presente estudio ha sido enfocado a conocer en qué condiciones y a partir de qué compuestos se lleva a cabo la formación de zeolitas en la naturaleza, para lo cual podemos recurrir a la mineralogía experimental que permite reproducir o simular las condiciones de formación de los minerales en su medio natural.

7.1. ASPECTOS GENERALES

El término “zeolita” fue introducido por Cronstedt en 1756 para definir un grupo de aluminosilicatos cristalinos de elementos de los grupos I y II, en particular, Na, K, Mg, Ca, Sr y Ba. 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 SiO₂ y Al₂O₃. En el presente trabajo, seguiremos los pasos de los primeros investigadores que, imitando los fenómenos naturales consiguieron sintetizar zeolitas. Por lo tanto, se evaluará la susceptibilidad que tienen diferentes materiales geológicos a ser transformados en materiales zeolíticos. Sin embargo, es necesario primero considerar en primera instancia cómo se forman las zeolitas en la naturaleza para duplicar estos procesos en el laboratorio.

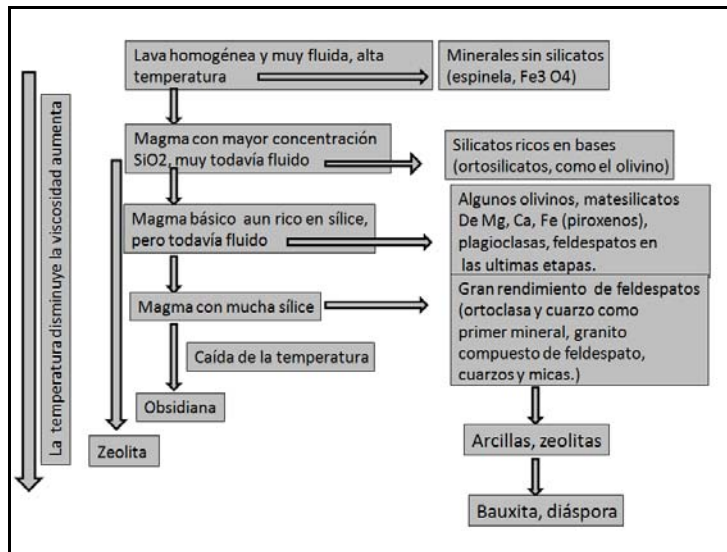
7.2. ¿CÓMO SE FORMAN LAS ZEOLITAS?

Queremos saber en qué condiciones y a partir de qué compuestos se lleva a cabo la formación de zeolitas en la naturaleza. En este sentido, no se pretende llegar a la clasificación de este grupo de minerales sino a la evolución en el tiempo (historia reaccional), para lo cual es fundamental la mineralogía. La forma más sencilla de observar en el laboratorio los procesos naturales es a partir de la mineralogía experimental que permite reproducir o simular las condiciones de formación de los minerales en su medio natural. Por lo tanto, se trata de determinar las condiciones fisicoquímicas del medio de formación. Dentro de este campo son de interés aspectos tales como las condiciones de nucleación y crecimiento de las zeolitas, interacciones solución acuosa - material geológico y en general relaciones de equilibrio entre diferentes fases.

Aunque la reconstrucción a escala experimental es en muchos casos difícilmente realizable, los geólogos consideran que las rocas volcánicas se forman por la

solidificación de flujos de lava en la superficie de la corteza terrestre, usualmente tras una erupción volcánica. Debido a que el enfriamiento es mucho más rápido que en el caso de las rocas intrusivas, los iones de los minerales no pueden organizarse en cristales grandes y, por lo tanto, las rocas volcánicas son de grano fino (cristales invisibles a simple vista) o completamente amorfas. Los flujos de lava constan de una fase líquida compuesta por una mezcla de silicatos fundidos y dependiendo de su composición química y gases disueltos estos pueden variar de viscosidad y consecuentemente de velocidad. A medida que estos flujos de lava empiezan a enfriarse, los primeros minerales en formarse serían de las fases ilmenita o magnetita; posteriormente, se formarían ortosilicatos, tales como el olivino, y secuencialmente cristalizarían los silicatos, principalmente feldespatos y cuarzo. En condiciones particulares, los minerales previamente formados podrían dar lugar a la formación de minerales tales como las arcillas o las zeolitas por alteración hidrotermal, estas últimas si los fluidos hidrotermales son enriquecidos en álcalis. No obstante, cuando el enfriamiento es tal que los flujos de lava cristalizan lo suficiente como para dar una roca de composición basáltica rica en álcalis es probable esperar la formación de zeolitas por medios acuosos salinos y alcalinos (Figura 1).

Figura 11. Formación de zeolitas en la naturaleza (Modificada y adaptada Bastidas 2002).



Es bien conocido que las zeolitas se forman en ambientes geológicos variados, en particular, como productos de alteración de aluminosilicatos, o más comúnmente de vidrio volcánico silíceo. La mayoría de yacimientos explotables de zeolitas naturales se localizan en formaciones detríticas, de origen volcánico, inicialmente ricas en vidrio, frecuentemente asociadas a un volcanismo ácido. Estos depósitos que se forman en sistemas hidrológicos abiertos y cerrados constituyen, actualmente, el grupo más voluminoso y el de mayor potencial económico, principalmente a causa de su mineralogía, predominante clinoptilolítica. Las particularidades geo-mineralógicas de importantes depósitos de zeolitas sedimentarias descubiertos a nivel mundial evidencian que estos se formaron en sistemas hidrológicos abiertos. Según Gottardi (1989), estos depósitos se formaron como resultado de la percolación lenta de agua meteorítica a través de capas de tobas volcánicas la cual a medida que adquiere profundidad se transforma en más alcalina y salina, subiendo su pH. Se produce así una variación zonal de las características químicas del agua que reacciona con la roca encajante, lo cual se expresa en la zonación vertical de los minerales producto de

esta reacción. Así, en la parte superior, el vidrio volcánico se altera a los minerales arcillosos (montmorillonita); bajo este nivel, se forman zeolitas de diferente tipo (principalmente, clinoptilolita y mordenita). A más profundidad, se desarrollan los feldespatos alcalinos autigénicos. Esta misma zonación vertical podría determinarse a escala experimental transformando los materiales de partida propuestos simulando condiciones hidrotermales similares a las encontradas en este ambiente geológico.

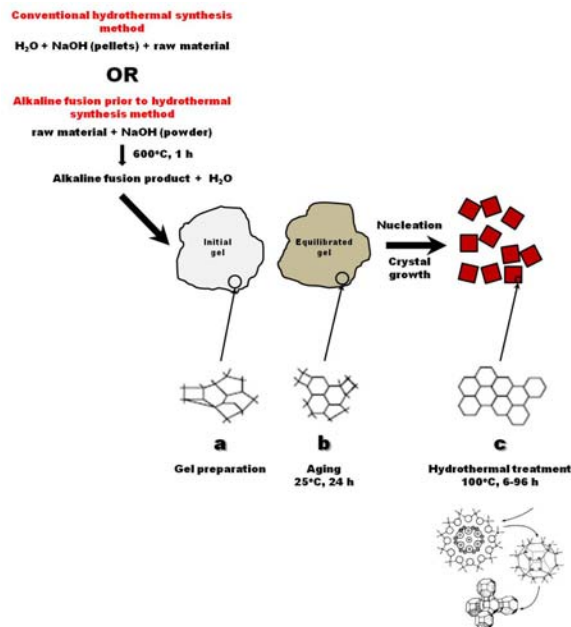
Colombia es un país en donde hay numerosas zonas volcánicas, sin embargo, a diferencia de otras regiones a nivel mundial, no existen reportes acerca de la ocurrencia de zeolitas naturales, excepto en rocas volcánicas del Cretáceo pertenecientes a las unidades geológicas Flujos y Silos Basálticos de Timba y Complejo Barroso-Amaime. No existen estudios exploratorios enfocados a la búsqueda de zeolitas en nuestro país. Las características geológicas de la región de Paipa (Boyacá), permitía inferir la presencia de zeolitas a partir de la alteración de rocas volcánicas. No obstante, el análisis de difracción de rayos X de las muestras recolectadas reveló que no existían evidencias de la ocurrencia de zeolitas naturales.

7.3. SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Abordemos a continuación algunos aspectos relacionados con la experimentación llevada a cabo sobre la síntesis de zeolitas. En primera instancia, el objetivo era destruir la estructura de los aluminosilicatos presentes en los materiales geológicos, separando los tetraedros de silicio y los octaedros de aluminio y finalmente volverlos a cristalizar en un arreglo estructural característico de las zeolitas. La síntesis de zeolitas se llevó a cabo a partir de dos métodos: (1) disolviendo un producto fundido (sales de aluminosilicato producidas por la fusión de los materiales geológicos con NaOH a 600°C durante 1 h) en H₂O y (2) disolviendo el material geológico en una solución alcalina preparada con NaOH (1

y 3M). Finalmente, se obtuvieron soluciones turbias de aspecto viscoso de color blanquecino, lo cual indica la formación del gel de reacción. La estructura del gel se debe a una reacción en la cual se forman moléculas grandes a partir de muchas moléculas pequeñas (proceso de polimerización). La composición y la estructura del gel polimerizado hidratado están controladas por el tamaño y la estructura de las especies que se polimerizan. Diferencias en la composición química y el peso molecular de las especies iniciales en las soluciones conducen a diferencias en las estructuras del gel y por lo tanto a diferencias en los productos zeolíticos obtenidos. Durante el proceso de cristalización del gel, los iones de sodio y los componentes aluminato y silicato se acomodan paulatinamente hasta desarrollar una estructura ordenada de un cristal (zeolita), lo cual se debe a la depolimerización del gel debido a los iones hidroxilos (OH) presentes en la mezcla reactiva. Las reacciones químicas que describen la síntesis de zeolitas por los dos métodos utilizados se ilustran en la Figura 13.

Figura 12. Síntesis de zeolitas y mecanismo de cristalización.



Una vez entendido los fenómenos de polimerización y depolimerización involucrados en la formación de zeolitas, conviene abordar que sucede durante la nucleación y el crecimiento de la zeolita. Los núcleos, como en cualquier proceso de este tipo, crecen durante el periodo de cristalización. (tomar de referencia artículo applied clay sciences). La naturaleza de los materiales zeolíticos sintetizados está determinada por las condiciones experimentales utilizadas (método de síntesis, concentración de NaOH, pH, tiempo y temperatura de reacción, entre otros).

En el caso particular del presente estudio, la transformación de los geomateriales en zeolitas es un proceso que incluye la respuesta mineralógica, textural y química de los materiales de partida en condiciones hidrotérmicas. La razón por la cual se justifica el uso de los materiales de partida (geomateriales) en la síntesis de zeolitas, es que su composición (contenido de SiO_2 y Al_2O_3), es muy próxima a la de algunas zeolitas. Para que la síntesis sea eficaz hay que destruir por completo la red del aluminosilicato antes de preparar el gel de reacción. Esta reacción hidrotermal se traduce en la transformación de fases minerales que en este caso se obtuvieron las fases cristalinas faujasita, filipsita y sodalita, Figuras (7, 8 y 9), en el crecimiento de nuevos minerales, disolución de minerales y/o precipitación, y reacciones de intercambio iónico entre los minerales constituyentes de los materiales de partida y la solución en contacto con estos. Es indudable que la composición mineralógica del material de partida ricos en aluminosilicatos juegan un papel importante como quiera que la presencia de elementos diferentes al Si y Al promueve la obtención no solo de diferentes tipos de zeolitas sino también de productos indeseables. Aunque la composición mineralógica inicial tiene una influencia en la mineralogía de los productos de la reacción hidrotermal, su efecto será menor comparado con el efecto que producen factores tales como permeabilidad, temperatura y composición (pH) de la solución. La característica esencial en la conversión de los geomateriales en zeolitas en condiciones

hidrotérmicas es la progresiva transformación de los minerales presentes en los materiales de partida en minerales más estables bajo las condiciones hidrotermales. Algunas de las fases cristalinas formadas no son fases en equilibrio, son metaestables, y con el tiempo de reacción pueden transformarse en fases más estables.

8. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos a partir del presente estudio utilizando diferentes técnicas analíticas confirman el potencial de generación de materiales zeolíticos a partir del tratamiento hidrotérmico de rocas estériles en zeolitas pero cuya composición química permite no solo su transformación en condiciones alcalinas sino también la preparación de zeolitas que tienen un gran potencial de aplicación en la solución de problemas ambientales. De otra parte, el conocimiento generado a partir del presente estudio permite deducir experimentalmente algunos criterios geológicos necesarios para la exploración de zeolitas en nuestro país, teniendo en cuenta que Colombia está actualmente interesada en la exploración de materias primas necesarias para la producción de productos agroindustriales para evitar la importación de insumos necesarios para tal fin.

La formación de zeolitas está generalmente relacionada con el volcanismo monogenético (Plioceno-Mioceno) en el cual los componentes principales son las lavas riolíticas y dacíticas inicialmente ricas en vidrio volcánico. La zeolitización se desarrolla a partir del vidrio volcánico durante la diagénesis asociada a las características del medio de depósito. El estudio geomíneralógico realizado permite concluir que las condiciones geológicas necesarias para que se llevara a cabo la formación de zeolitas en el área de estudio son las siguientes: desarrollo en la región de la actividad efusiva volcánica durante el Cenozoico como fuente de ceniza clástica ácida; sedimentación del material piroclástico en medio subaéreo de los paleolagos suficientemente espaciosos y existentes durante el largo tiempo; transformación del vidrio volcánico en el proceso de postsedimentación.

- Las materias primas fueron exitosamente sintetizados vía alcalina hidrotermal y fusión alcalina seguida de tratamiento hidrotermal usando como material de partida subarcoza y tobas volcánicas.
- El tipo de zeolita sintetizado varía según el tratamiento hidrotermal, las condiciones experimentales tales como, temperatura, tiempo de reacción, concentración del hidróxido alcalino (NaOH) y relación de sólido/solución activante.
- Los datos experimentales sugieren que las rocas utilizadas podrían convertirse en materias primas para la síntesis de zeolitas, convirtiéndose en material de interés.
- El principal producto sintetizado fue la zeolita filipsita, libre de fases secundarias.
- Un aumento en las concentraciones del agente activante (NaOH) permite una mayor cristalización de la zeolita filipsita, presentando un mayor rendimiento al utilizar una solución de 3M.
- Las reacciones sometidas a un calentamiento de 80°C y 100°C durante un periodo de 96 horas produjeron faujasita y filipsita con mayor grado de cristalinidad.
- La composición del material de partida influye en el tipo y cantidad de zeolita formada, ya que se obtuvieron mejores resultados al utilizar las muestras FJPZ-11 y FJPZ-24.

9. RECOMENDACIONES

Por lo tanto, es importante emprender los trabajos de la cartografía geológica en nuestro país a fin de llevar a cabo la predicción de diferentes tipos de yacimientos minerales, y teniendo en cuenta las particularidades de la génesis de zeolitas y los ambientes geológicos apropiados sería posible investigar diferentes zonas prospectivas que permitan establecer la presencia de zeolitas naturales.

Conscientes de esta situación, es de importancia estratégica para el desarrollo de nuestro país la exploración de yacimientos de zeolitas naturales. En ese contexto, la presente propuesta de investigación se enmarca en el campo de la geología aplicada, la cual tiene como objetivo principal definir criterios de exploración y valoración de zeolitas naturales en Colombia, definiendo perspectivas de aprovechamiento rentable de estos recursos minerales en diversas regiones del país, en términos de sus características mineralógicas y geoquímicas, propiedades tecnológicas, demanda en el mercado nacional e internacional mercado, ubicación, y factibilidad de explotación, entre otros aspectos. Esta información permitirá además definir diversas oportunidades de inversión para pequeña, mediana y gran minería en nuestro país.

El descubrimiento de zeolitas naturales en Colombia podría llevarse a cabo aplicando criterios geológicos de búsqueda de estos recursos minerales en contextos geológicos similar a aquellos en los cuales estos han sido reportados en otras partes del mundo, y representaría una importante oportunidad económica tomando en cuenta sus características comparativas (geología, modo de ocurrencia y cristalografía) con otros depósitos de este tipo en el mundo y sobre todo por el desarrollo de nuestro país y polos industriales que reclaman soluciones inmediatas a diferentes problemas actuales de impacto ambiental.

BIBLIOGRAFIA

Alkan, Mahir, Hopa, Chigdem, Yilmaz, Zurriye, Guler, Halil, The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005;86:177-183.

Alkan, Mahr., Hopa, Cigdem., Yilmas, Zurriye., Guler, Halil. The effect of alkali concentration solido/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolites NaA from natural Kaolinite.2005;10100.

Baccouche, A., Srasra, E., El Maaoui, M. Preparation of NA-P1 and sodalite octahidratade zeolita from interstratified illite-smectite.1998;1060.

Bastidas María Fernanda. Estudio Geológico y Caracterización de las Zeolitas Naturales existentes en la Escuela Superior Politecnica del Litoral. 2002.

Chandrasekhar, Santhy., Pramada, P.N., Microwave assisted synthesis of zeolite A from metakaolin, *Microporous and Mesoporous Material*, 2007;108:152-161.

Derkowski, A. Experimental transformation of volcanic glass from streda nad bodrogom (Se Slovakia) Institute of Geological Sciences, Jagiellonian University, Oleandry 2a, Kraków, Poland.

Heller-Kallai, L., Lapidés, I., Reactions of Kaolinities and metakaolinities with NaOH comparison of different samples (Part 1), *Applied Clay Science*, 2006;35:99-107.

Kawano, Motoharu., Tomita, Katsutoshi. Experimental study on the formation of zeolites from obsidian by interaction with NaOH and KOH solutions at 150 and 200°C. *Clays and Clay Minerals*. 1997;45:365-377.

Kang, Shin-Jyung., Egashira Kasuhiko., Yoshira, Akira. Transformation of a low-grade Korean natural zeolite to high cation exchanger by hydrothermal reaction with or without fusion with sodium hydroxide.312-940

Kallo D., Sherry H.S: Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. 1988.

Kawano, Motoharu., Tomita, Kasutoshi. Experimental study on the formation of zeolites from obsidian by interaction with NaOH and KOH at 150 and 200°C.1977;890:1-21-35.

Mignoni, Marcelo, L., Petkowicz, Diego I., Fernandes, Machado, Nádia R.C., Pergher B.C., Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source, Applied Clay Science, 2007;41:99-104.

Mumpton Frederick A. Mineralogy and Geology of Natural Zeolites.1993;45.

Ojha Keka., Pradhan Narayan C., Samanta Amar Nath. Zeolite from fly ash: síntesis and Characterization. 2004;302-721.

Pardo, Natalia., Cepeda, Héctor., Jaramillo, José. María. The Paipa volcano, Eastern cordillera of colombia, south america: volcanic stratigraphy. Earth Sci. Res J. 2005;9:3-18.

Ramirez, S., Vieillard, P., Bouchet, A., Cassagnabere, A., Meuir, A., Jacquoct, E., Alteration of the Callovo-Oxfordian clay from Meuse-Haute Marne Underground laboratory (France) by alkaline solution. I. A XRD and CEC study, Applied Geochemistry, 2004;21:91-99

Rios Carlos A., Williams Craig D., Robert Clive L. A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolite.2009.

Ríos C.A, Williams, C.D Castellanos O.M. Síntesis y caracterización de zeolitas de la activación alcalina de caolinita y subproductos industriales (cenizas volantes y clinker natural) en soluciones alcalinas. Noviembre BISTUA 2006;4:60-71.

Rios, C. Synthesis of zeolites from geological material and industrial waster for pontential application in environmental problems. PhD thesis, University of Wolverhampton, Wolverhampton (West Midlands), United Kingdom, September 2008

Ríos, C., Williams, C., Castellanos, O. Synthesis and characterization of zeolites by alkaline activation of kaolinite and industrial by-products (fly ash and natural clinker). Bistua 2006;4:60-71.

Ríos, C.A., Williams, C.D., Roberts, C.L. Removal of heavy metals from from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. J Haz Mater 2008;156:23-35.

Sandoval, M. V., Henao, J,A., Ríos, C.A., Williams C.D., Apperley D.C. Synthesis and characterization of zeolyte ANA framework by hydrothermal reaction of natural clinker. Fuel 2009;272-281.

Sandoval Rincon Monica. Estudio del Proceso de Zeolitización del clinker Natural del Cerrejon, Guajira. 2008.

Schenato, F., Formoso, M.L.L., Dudoignon, P., Meunier, A., Proust, D., Mas A., Alteration processes of a thick basaltic lava flow of the Parana Basin (Brazil): petrographic and mineralogical studies, *Journal of South American Earth Sciences*, 2003;16:424-442.

Shepera, Steve. J., Goff, Fraser., Goff, Cathy. J., Filippaldo. Zeolitization of intracaldera sediments and rhyolitic rocks in the 1.25 Ma lake of Valles caldera, New Mexico, USA. *VOLCANOLOGY* 2008;178:317-330.

Tamara III Fernanda. *Química de las Arcillas*, Special Nutrients, USA, Industria avícola, 2000;20-22

Vieillard, P., Ramirez, S., Bouchet, A., Cassagnere, A., Meunier, A., Jacquot, E., Alteration of the Callovo-Oxfordian clay from Meuse-Haute Marne underground laboratory (France) by alkaline solution: II. Modeling of mineral reactions, *Applied Geochemistry*, 2004;16:1700-1708.

Youssef, H., Ibrahim, D., Komarneni, S., Mackenzie, K.J.D., Synthesis of 11 A Al-substituted tobermorite from trachyte rock by hydrothermal treatment, *Ceramics International* 2009;36:203-209.

Ming, D. W., Mumpton. *Natural Zeolites*. Internacional Comite on Natural Zeolites, 1993:5.

Mumpton Frederick, A., *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. 1993:45.

Tamara Fernando III., *Química de las Arcillas*, Special Nutrients, USA, Industria Avícola. Julio 2000:20-22.

Bastidas, Gaibor, M.F., Estudio Geologico y caracterización de las Zeolitas Naturales existentes en la Escuela Superior Politecnica del Litoral. Escuela Superior del Litoral, Facultad de Ingenieria de Ciencias de la Tierra. 2002:9-23.

Kalló D., Sherry H.S., Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. Akadémiai Kiadó Budapest, 1998.

Gomez, J. Sintesis, caractgerización y aplicaciones Catalíticas de zeolitas básicas. Trabajo Doctoral en Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. España 2001.

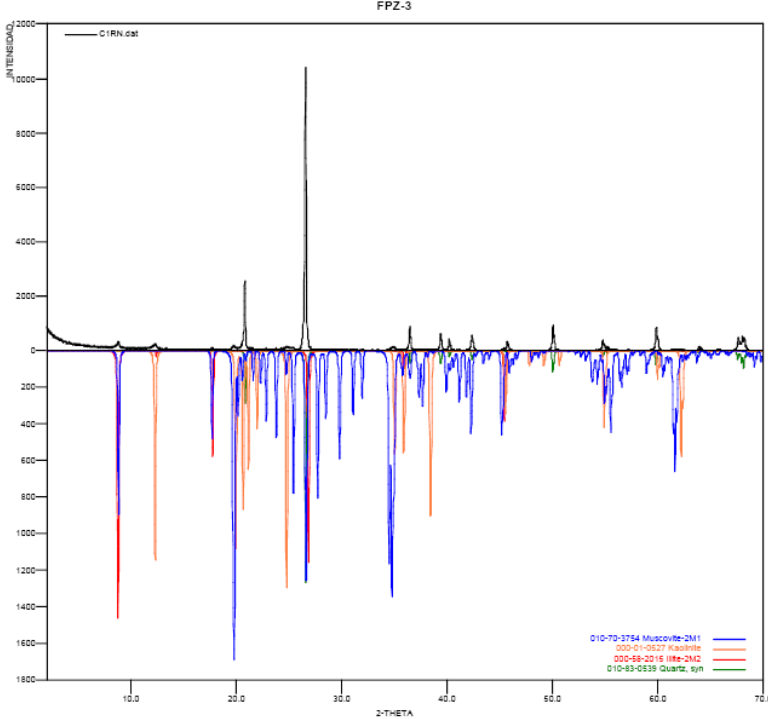
Sandoval, M. V., Henao, J.A., Ríos, C.A., Williams, C.D., Apperley, D.C. Synthesis and characterization of zeotype ANA framework by hydrothermal reaction of natural clinker. 2008.

Giggenbach, W.F., The Origin and Evolution of Fluids in Magmatic-Hydrothermal Systems. En: Geochemistrey of Hydrothermal Ore Deposits, Tercera Edición, Hubert L. Barnes, Jhon Wiley and Sons. 737-796.

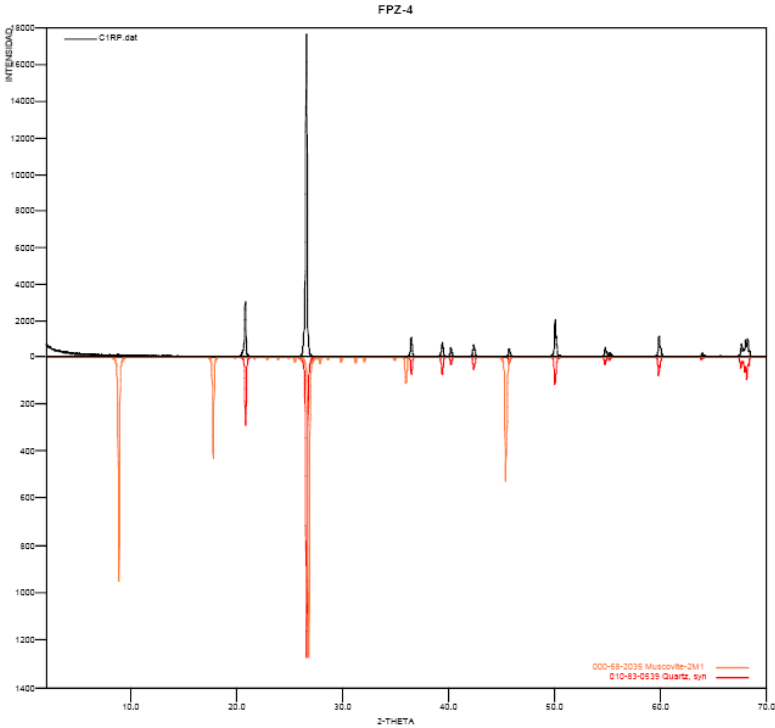
Corbett, G.J., Leach, T.M., Southwest Pacific Rim Gold-Copper Systems: Structure, Alteration and Mineralization. Society of Economic Geologist, Special Publication. 1998;6:237.

ANEXOS

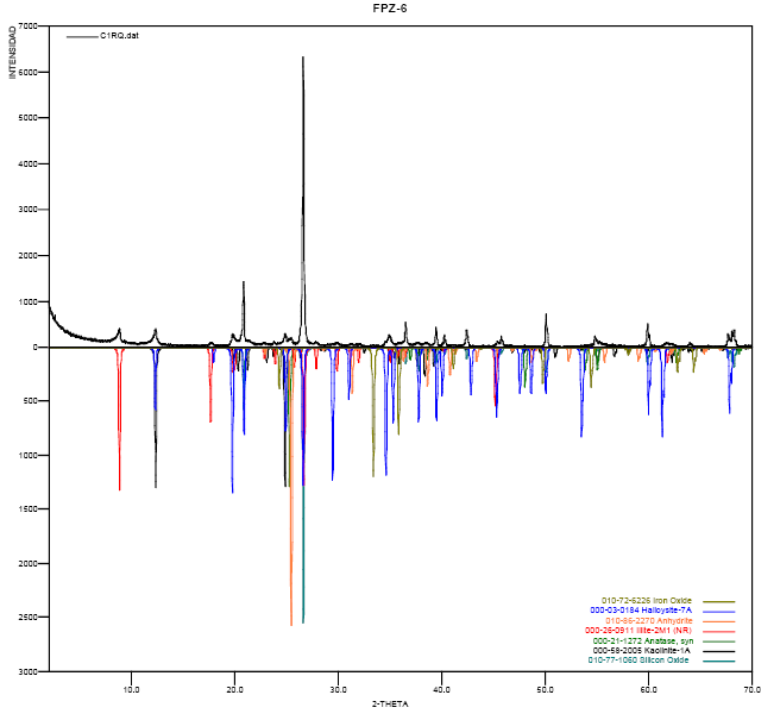
Anexo A. Difractograma para la muestra FPZ-3, No se detecto material



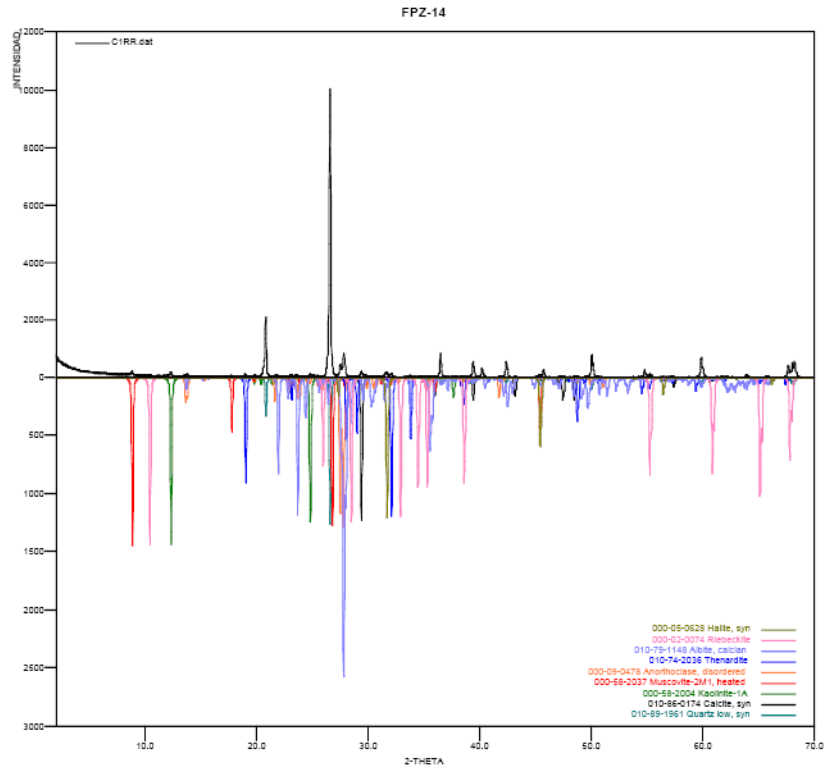
zeolítico. Anexo B. Difractograma para la muestra FPZ-4, No se detecta material zeolítico.



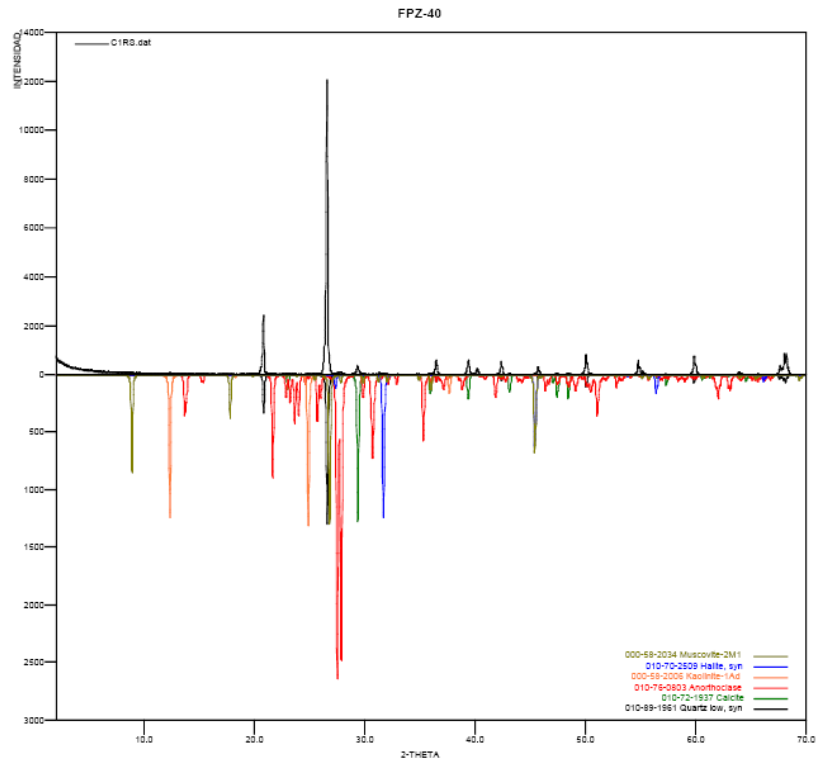
Anexo C. Difractograma para la muestra FPZ-6, No se detecto material zeolítico.



Anexo D. Difractograma para la muestra FPZ-14, No se detecto material zeolítico.



Anexo E. Difractograma para la muestra FPZ-40 No se detecto material zeolítico.



Anexo F. Espectro infrarrojo IR de la muestra FPZ-11

