

**ESTUDIO DEL PROCESO DE ZEOLITIZACIÓN DEL CLINKER NATURAL
DEL CERREJÓN, GUAJIRA.**

MÓNICA VIVIANA SANDOVAL RINCÓN

Trabajo de grado para optar el título de
Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ESTRUCTURAL (GIQUE)
CIBIMOL
BUCARAMANGA
2008**

**ESTUDIO DEL PROCESO DE ZEOLITIZACIÓN DEL CLINKER NATURAL
DEL CERREJÓN, GUAJIRA.**

MÓNICA VIVIANA SANDOVAL RINCÓN

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 SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ESTRUCTURAL (GIQUE)
CIBIMOL
BUCARAMANGA
2008

TABLA DE CONTENIDO

	Pág
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABLAS	v
LISTA DE ANEXOS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS	vii
PUBLICACIONES	ix
RESUMEN EN ESPAÑOL	x
RESUMEN EN INGLES	xi
INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO DE REFERENCIA	2
2.1 MARCO DE ANTECEDENTES	2
2.2 MARCO TEÓRICO	4
2.2.1 Clinker	4
2.2.2 Combustión Espontánea	5
2.2.3 Zeolitas	6
2.2.4 Síntesis alcalina hidrotérmica	8
2.2.5 Propiedades y aplicaciones de las zeolitas	8
2.2.6 Difracción de Rayos X	10
2.2.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	12
2.2.8 Análisis Termogravimétrico (TGA)	12
2.2.9 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR)	13
2.2.10 Espectroscopía de Resonancia magnética nuclear (RMN)	13
3. PARTE EXPERIMENTAL	14
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL CLINKER	14
3.1.1 Análisis elemental por fluorescencia de rayos X	14
3.1.2 Caracterización mineralógica por difracción de rayos X	14
3.1.3 Separación de los minerales arcillosos	15
3.1.4 Análisis cuantitativo por el método de Rietveld	17
3.1.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	18
3.2 SÍNTESIS DE ZEOLITAS	18
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS	19
3.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA)	20

3.3.2 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR)	20
3.3.3 Espectroscopía de Resonancia magnética nuclear (RMN)	20
4. RESULTADOS	21
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL CLINKER	21
4.1.1 Análisis elemental por fluorescencia de rayos X	21
4.1.2 Caracterización mineralógica por difracción de rayos X	22
4.1.3 Separación de los minerales arcillosos	23
4.1.4 Análisis cuantitativo de los clinker naturales por el método de Rietveld	26
4.1.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	36
4.2 PRODUCTOS SINTETIZADOS	38
4.2.1 Efectos de la concentración de NaOH	38
4.2.2 Efectos de la temperatura	42
4.2.3 Efectos del tiempo	45
4.2.4 Análisis Cuantitativo de los Productos Sintetizados utilizando el Método de Rietveld	50
4.2.5 Análisis termogravimétrico (TGA)	64
4.2.6 Análisis por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR)	66
4.2.7 Análisis por resonancia magnética nuclear de estado sólido ^{29}Si y ^{27}Al	68
4.2.8 Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM)	71
4.3 SEGUIMIENTO DE LA REACCIÓN	74
4.4 REACCIONES PARA LA FORMACIÓN DE LA ANALCIMA	75
5. CONCLUSIONES	76
6. RECOMENDACIONES	78
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	79
ANEXOS	82

LISTA DE FIGURAS

		Pág
Figura 1	Clinker Natural del Cerrejón (Guajira)	4
Figura 2	Estructura de las zeolitas	7
Figura 3	Proceso de síntesis de zeolitas	8
Figura 4	Montaje de llenado lateral	14
Figura 5	Separación de fracción arcillosa, suspensión de minerales arcillosos	15
Figura 6	Membrana sintética, filtración	16
Figura 7	Minerales arcillosos orientados, traslado al portaobjetos	16
Figura 8	Agitación magnética del gel de reacción	18
Figura 9	Calentamiento del gel de reacción	19
Figura 10	Filtración y secado del producto sintético	19
Figura 11	Perfiles DRX de los clinker CN1, CN2, CN3, CN4, CN5	23
Figura 12	Perfiles DRX de la separación de fracción arcillosa del clinker CN4	24
Figura 13	Perfiles DRX de la separación de fracción arcillosa del clinker CN5	25
Figura 14	Difractograma refinado para el CN1	28
Figura 15	Difractograma refinado para el CN2	30
Figura 16	Difractograma refinado para el CN3	32
Figura 17	Difractograma refinado para el CN4	34
Figura 18	Difractograma refinado para el CN5	36
Figura 19	Fotografías SEM de los Clinker Naturales	537
Figura 20	Perfiles DRX de productos sintetizados con NaOH (1,2 y 3M) a partir de CN1	39
Figura 21	Perfiles DRX de productos sintetizados con NaOH (1,2 y 3M) a partir de CN2	39
Figura 22	Perfiles DRX de productos sintetizados con NaOH (1,2 y 3M) a partir de CN3	40
Figura 23	Perfiles DRX de productos sintetizados con NaOH (1,2 y 3M) a partir de CN4	40
Figura 24	Perfiles DRX de productos sintetizados con NaOH (1,2 y 3M) a partir de CN5	41
Figura 25	Perfiles DRX de productos sintetizados a 80,100,150 y 200°C a partir de CN1	43
Figura 26	Perfiles DRX de productos sintetizados a 80,100,150 y 200°C a partir de CN2	43

Figura 27	Perfiles DRX de productos sintetizados a 80,100,150 y 200°C a partir de CN3	44
Figura 28	Perfiles DRX de productos sintetizados a 80,100,150 y 200°C a partir de CN4	44
Figura 29	Perfiles DRX de productos sintetizados a 80,100,150 y 200°C a partir de CN5	45
Figura 30	Perfiles DRX de los productos a 200°C (12 y 24H) a partir de CN1	47
Figura 31	Perfiles DRX de los productos a 200°C (12 y 24H) a partir de CN2	48
Figura 32	Perfiles DRX de los productos a 200°C (12 y 24H) a partir de CN3	48
Figura 33	Perfiles DRX de los productos a 200°C (12 y 24H) a partir de CN4	49
Figura 34	Perfiles DRX de los productos a 200°C (12 y 24H) a partir de CN5	49
Figura 35	Difractograma refinado para CNZ3-150°C-24H	54
Figura 36	Difractograma refinado para CNZ4-150°C-24H	55
Figura 37	Difractograma refinado para CNZ3-200°C-24H	61
Figura 38	Difractograma refinado para CNZ4-200°C-24H	62
Figura 39	Curva TGA/DTG del producto NCZ3-150°C-24H	65
Figura 40	Curva TGA/DTG del producto NCZ4-200°C-24H	65
Figura 41	Espectro FT-IR de los productos a 100°C-24H	66
Figura 42	Espectro FT-IR de los productos a 150°C-24H	67
Figura 43	Espectro FT-IR de los productos a 200°C (24 y 12 H)	68
Figura 44	Espectro ²⁹ Si y ²⁷ Al de los productos a partir de CN4 a diferentes temperaturas	69
Figura 45	Deconvolución espectral ²⁹ Si RMN del producto CNZ4-200°C-24H	71
Figura 46	Imágenes de SEM de algunos productos sintetizados	73
Figura 47	Mecanismo propuesto para la síntesis de ANA a partir del clinker natural CN3	74

LISTA DE TABLAS

		Pág
Tabla 1	Parámetros de medida de DRX	15
Tabla 2	Condiciones de síntesis	19
Tabla 3	Condiciones espectrales de RMN	20
Tabla 4	Composición elemental de los clinker naturales	22
Tabla 5	Distancias interplanares (<i>d</i>) encontradas en CN4	24
Tabla 6	Distancias interplanares (<i>d</i>) encontradas en CN5	26
Tabla 7	Datos cristalográficos de los modelos utilizados en el refinamiento de los CN's	27
Tabla 8	Resultados del refinamiento del CN1	28
Tabla 9	Resultados del refinamiento del CN2	30
Tabla 10	Resultados del refinamiento del CN3	31
Tabla 11	Resultados del refinamiento del CN4	34
Tabla 12	Resultados del refinamiento del CN5	35
Tabla 13	Productos obtenidos al variar la concentración de NaOH	41
Tabla 14	Productos obtenidos al variar la temperatura	46
Tabla 15	Datos cristalográficos de los modelos del refinamiento de productos a 150°C-24 H	50
Tabla 16	Datos resultantes del refinamiento de CNZ1-150°C-24H	51
Tabla 17	Datos resultantes del refinamiento de CNZ2-150°C-24H	52
Tabla 18	Datos resultantes del refinamiento de CNZ3-150°C-24H	53
Tabla 19	Datos resultantes del refinamiento de CNZ4-150°C-24H	55
Tabla 20	Datos resultantes del refinamiento de CNZ5-150°C-24H	56
Tabla 21	Datos cristalográficos de los modelos del refinamiento de productos a 200°C-24 H	57
Tabla 22	Datos resultantes del refinamiento de CNZ1-200°C-24H	58
Tabla 23	Datos resultantes del refinamiento de CNZ2-200°C-24H	59
Tabla 24	Datos resultantes del refinamiento de CNZ3-200°C-24H	60
Tabla 25	Datos resultantes del refinamiento de CNZ4-200°C-24H	62
Tabla 26	Datos resultantes del refinamiento de CNZ5-200°C-24H	63
Tabla 27	Cantidad de productos tipo aluminosilicato	64
Tabla 28	Principales bandas de los espectros FTIR	68
Tabla 29	Resultados de ²⁹ Si RMN para las unidades Q ⁿ de los productos seleccionados	70

LISTA DE ANEXOS

		Pág
ANEXO A	Difractograma refinado para CNZ1-150°C-24H	82
ANEXO B	Difractograma refinado para CNZ2-150°C-24H	83
ANEXO C	Difractograma refinado para CNZ5-150°C-24H	83
ANEXO D	Difractograma refinado para CNZ1-200°C-24H	84
ANEXO E	Difractograma refinado para CNZ2-200°C-24H	84
ANEXO F	Difractograma refinado para CNZ5-200°C-24H	85
ANEXO G	Artículo publicado "Synthesis and characterization of zeotype ANA framework by hydrothermal reaction of natural clinker"	86

LISTA DE ABREVIATURAS

ABREVIATURA	ICSD	NOMBRE MINERAL	FORMULA QUÍMICA
Aeg	10219,10220	ACMITA o EGIRINA	$\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$
Als	PDF.42-0216	ALUMINOSILICATO DE SODIO HIDRATADO	$\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6\text{4H}_2\text{O}$
ANA	34877	ANALCIMA	$\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})$
Cal	16710, 40115	CALCITA	CaCO_3
CAN	39920,39190,28521, 9317,410523	CANCRINITA	$\text{Na}_8(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{H}_{0.88}(\text{CO}_3)_{1.44})(\text{H}_2\text{O})_2$
Crd	202177	CORDIERITA	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$
Crn	RIQAS	CORINDON	Al_2O_3
Crs	47221,34932,34927	CRISTOBALITA	SiO_2
Hc	74612	HERCINITA	$(\text{Fe}_{0.8}\text{O}_8\text{Al}_{0.192})(\text{Al}_{1.808}\text{Fe}_{0.192})\text{O}_4$
HCAN	40668	HIDROXILCANCRINITA	$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{OH})_{1.4}(\text{CO}_3)_{.3}(\text{H}_2\text{O})_{6.35}$
Hem	22505, 64599,81248	ORTOCLASA	Fe_2O_3
HSOD	20630	HIDROSODALITA	$\text{Na}_8(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$
Ind	75987	INDIALITA	$\text{Mg}_2(\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18})$
Kln	63316	CAOLINITA	$\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$
Mc	83531	MICROLINA	KAlSi_3O_8
Mnt	Ref. VIANI	MONTMORILLONITA	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}$
Ms	25803	MOSCOVITA	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Mul	66449 , 100805	MULLITA	$\text{Al}_{4.59}\text{Si}_{1.41}\text{O}_{9.7}$
Or	30650	ORTOCLASA	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
Oxido Na	16933	OXIDO DE SODIO-ALUMINIO	$\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$
Oxido Mg	89061	OXIDO DE MAGNESIO-HIERRO-ALUMINIO	$\text{Mg}_{0.7}\text{Fe}_{0.23}\text{Al}_{1.97}\text{O}_4$
PHI	23902	FILIPSITA-Na	$\text{Na}_4\text{KAl}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{10}$
Qtz	174,83849,100344	CUARZO	SiO_2
Rt	200391	RUTILO	TiO_2
SOD	36050	SODALITA	$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$
Spl	80779	ESPINELA	$(\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25})(\text{Al}_{0.875}\text{Mg}_{0.125})_2\text{O}_4$
Trd	100199	TRIDIMITA	SiO_2
Trn	62200	TRONA	$\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$
P1	9550	ZEOLITA P1	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$

ABREVIATURA	NOMBRE
CN	CLINKER NATURAL (Identificación CN1, CN2, CN3, CN4, CN5)
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
MAS-RMN	ESPECTROSCOPIA DE MASAS-RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR
PDF	POWDER DIFFRACTION FILE
RR	RENDIJA RECEPTORA
RSm	RENDIJA RECEPTORA DEL MONOCROMADOR
SEM	MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO
TGA	ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

PUBLICACIONES

- Algunos apartes de este trabajo de tesis se han publicado en la revista internacional Fuel. La referencia se cita a continuación:

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, Fuel, In Press, Corrected Proof, Available online 20 September 2008, 2008.

(El texto completo de la publicación se muestra en el anexo G)

- Con ánimo de divulgar los resultados presentados en este trabajo de investigación, se ha puesto a consideración al comité organizador del XI Latin American Seminar of Analysis by X-Ray Techniques (SARX 2008) el trabajo titulado "HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF ANALCIME FROM NATURAL CLINKER AND CHARACTERIZATION BY X-RAY POWDER DIFFRACTION" el cual ha sido aceptado en la modalidad de póster. Dicho evento se llevará a cabo del 16 al 20 de noviembre del presente año en la ciudad de Rio de Janeiro, Brasil.

TITULO: ESTUDIO DEL PROCESO DE ZEOLITIZACIÓN DEL CLINKER NATURAL DEL CERREJÓN, GUAJIRA.*

AUTOR: SANDOVAL RINCÓN, Mónica Viviana**

PALABRAS CLAVES: Clinker, Zeolitas, Analcima, Difracción de Rayos X, Rietveld, Autocombustión

CONTENIDO

La explotación a cielo abierto realizada en el complejo minero el Cerrejón-Guajira ha modificado las condiciones de humedad y temperatura de los mantos de minerales; provocando que la combustión in-situ se acelere y genere grandes cantidades de materiales como el clinker. Esta investigación lleva a cabo la caracterización del clinker por diferentes técnicas analíticas y la síntesis de zeolitas a partir de estos materiales de desecho, con el fin de dar solución a algunos problemas ambientales y económicos que han generado los residuos de explotación minera.

La zeolita *Analcima* fue sintetizada utilizando el método convencional de activación alcalina hidrotermal a partir de cinco tipos de clinker obtenidos e identificados en diferentes zonas del complejo minero. El proceso de síntesis fue investigado en función de los materiales de partida, la temperatura de reacción, el tiempo y la concentración del agente mineralizante (hidróxido de sodio NaOH). Los productos de síntesis fueron caracterizados utilizando difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR), resonancia magnética nuclear (MAS-RMN) y termogravimetría (TGA). 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 de este estudio indicaron que a partir del clinker natural puede ser obtenida la *Analcima* con baja cantidad de impurezas.

* Proyecto de Grado

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

TITLE: STUDY OF THE PROCESS OF ZEOLITIZATION OF THE NATURAL CLINKER OF CERREJÓN, GUAJIRA.*

AUTHOR: SANDOVAL RINCÓN, Mónica Viviana**

KEY WORDS: Clinker, Zeolites, Analcime, X-Ray Diffraction, Rietveld, Autocombustion

The operating open-pit mining complex done in the Cerrejón-Guajira has changed the conditions of humidity and temperature of the mantles of minerals, causing the in-situ combustion is accelerated and generates large quantities of materials such as clinker. This research conducted by the characterization of clinker by various analytical technical and synthesis of zeolites from these waste materials, in order to solve some environmental and economic problems that have generated waste from mining operations.

The zeotype ANA framework was successfully synthesized for the first time by conventional hydrothermal alkaline activation from five types of clinker obtained and identified in different areas of the mining complex. The synthesis process was investigated as a function of the starting material, reaction temperature, reaction time and mineralizer concentration (sodium hydroxide NaOH). The as-synthesized products were characterized by X-ray powder diffraction (XRPD) analysis, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, magic-angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR) and thermogravimetric analyses (TGA). For the quantification of the phases found in the starting materials and products, it was used X-ray diffraction using the method of Rietveld. The results of this study indicate that ANA with a low quantity of impurities can be synthesized using natural clinker as starting material.

* Grade Project

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

INTRODUCCION

Las zeolitas poseen propiedades porosas únicas que les han permitido ser conocidas como adsorbentes, catalizadores y separadores. Esta investigación involucra la síntesis de zeolitas o zeotipos derivados de materiales de bajo costo como el clinker natural. La motivación para usar estas fuentes como materiales de partida en la síntesis de zeolitas viene dada porque son productos naturales económicos de alta disponibilidad y actualmente sin usos favorables para el medio ambiente.

El clinker natural se activó por síntesis hidrotérmica alcalina clásica aplicando una amplia gama de condiciones experimentales: temperaturas de reacción, tiempo de calentamiento y concentración de la solución activadora. El principal producto encontrado fue la zeolita denominada *analcima* presente en un 72.2%. Los resultados experimentales indican que la variabilidad de los factores de síntesis afecta notablemente el tipo y grado de cristalinidad de los productos. Por otra parte, la formación de productos tipo aluminosilicato en alta proporción depende fuertemente de la composición química del material de partida, principalmente de la presencia de elementos diferentes a silicio y aluminio, los cuales permanecen insolubles y causan especies indeseables en la nucleación, desarrollando mezclas de diferentes tipos de zeolitas.

Para conocer tanto 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), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN ^{29}Si y ^{27}Al) y termogravimetría (TGA/DTG)

2. MARCO DE REFERENCIA

2.1 MARCO DE ANTECEDENTES

Las zeolitas naturales ocurren en diferentes marcos geológicos y se forman cuando la ceniza volcánica depositada en lagos antiguos alcalinos interactúa con las sales del agua lacustre. La semejanza en composición de diversas materias primas (por ejemplo, minerales arcillosos y cenizas volantes) con el material volcánico precursor de zeolitas naturales, es la razón principal por la cual estas son utilizadas como material de partida en la síntesis de materiales zeolíticos. Las zeolitas se generan a partir de sistemas químicos ricos en SiO_2 y Al_2O_3 presentes en fases inorgánicas cristalinas o amorfas; la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es un parámetro importante que determina si dicho material es apropiado para la formación de las mismas. La síntesis se ha realizado generalmente por el método alcalino hidrotermal, bastante conocido y utilizado por diferentes autores que han realizado variaciones en el proceso con el fin de obtener una amplia gama de materiales zeolíticos.

La formación de zeolitas a partir de residuos industriales se ha realizado principalmente utilizando como materia prima las cenizas volátiles. Entre este tipo de trabajos se encuentra el realizado en 1996 por Shih y Chang los cuales usaron cenizas volátiles de la central eléctrica de Eddystone, del estado de Pensilvania. El patrón de difracción de rayos X de las cenizas mostró que el componente principal es material amorfo con cantidades pequeñas de material cristalino, *cuarzo* y *mullita*. La composición química de las cenizas volátiles fue: 50 % p/p de SiO_2 , 30 %p/p de Al_2O_3 , 10 %p/p de Fe_2O_3 y otros en bajas proporciones. La reacción alcalina dio lugar a la formación de *faujasita* y *zeolita P*. Con el material sintetizado se realizó el estudio de la capacidad de intercambio iónico determinándose que estos pueden ser usados para la inmovilización de diferentes iones presentes en desechos industriales y agua contaminada.¹

Hollman y Steenbruggen en 1996 sintetizaron zeolitas a partir de cenizas volátiles con el fin de estudiar sus propiedades aplicables en el campo ambiental. Su búsqueda de aplicabilidad se enfocó en dos objetivos: propiedades adsorbentes y capacidad de intercambio iónico con metales pesados. El análisis de la composición mineralógica de las cenizas mostró: 70 %p/p de *material amorfo*, 15 %p/p de *mullita*, 8 %p/p de óxidos de hierro (*hematita* y *magnetita*) y 4%p/p de *cuarzo*. El material de partida fue mezclado en una relación líquido/sólido de 3,5 y tratado con soluciones de NaOH 2 M con un calentamiento a temperaturas entre 90 y 150°C

durante 24 horas. Después de la reacción alcalina la ceniza tratada poseía la siguiente composición: 45 % p/p de *zeolita Na-P1*, 20 %p/p de *material amorfo*, 13 %p/p de *mullita*, 10 %p/p de hidróxidos de calcio y magnesio, 7 %p/p de óxidos de hierro y 2 %p/p de *cuarzo*. Según los objetivos ambientales propuestos y después del estudio de la capacidad de adsorción de iones, demostraron que las cenizas volátiles transformadas poseen propiedades específicas que pueden ser usadas para la inmovilización de agentes contaminadores ambientales.²

Entre 2001 y el 2002 Querol y sus colaboradores del Institute of Earth Sciences 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 *etringita*. 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-chabacita*, *Linde-F*, *Faujasita*, *Zeolita A*, *Hydroxicancrinita* y *Perliaita*.³

Miki Inada y sus colegas en el año 2005 decidieron estudiar el efecto de la relación molar Si/Al de las cenizas volátiles en el tipo de zeolitas formadas. Para la síntesis se utilizaron dos clases de cenizas (A y B) suplidas por plantas eléctricas de Japón. La composición mineralógica mostraba que la ceniza A posee un 2.2% p/p de *cuarzo*, un 27.2 % p/p de *mullita* y una relación molar Si/Al de 1.6. Mientras que la ceniza B, tenía una relación molar Si/Al de 3.2, 17.6% p/p de *cuarzo* y 41.2% p/p de *mullita*. Tras una serie de experimentos preliminares se determinó que la producción de zeolitas fue más efectiva cuando se utilizó una relación líquido/sólido de 8 ml/g. Después del tratamiento hidrotérmico se lograron como productos la *zeolita Na-P1* e *hidroxisodalita*. Entonces, la zeolitización de cenizas volátiles depende de la composición silicio-aluminio y de la condición alcalina (relación líquido/sólido y concentración).⁴

Entre los últimos trabajos realizados sobre síntesis de zeolitas a partir de materiales reciclables se encuentra el efectuado por Ríos y sus colaboradores de la Universidad de Wolverhampton, Inglaterra. En este estudio se realizó la transformación de clinker vía activación alcalina hidrotermal, dando como resultado la formación de materiales zeolíticos como: *Naphillipsita*, *Hidroxisodalita*, *Hidroxicantrinita*, *K-chabazita*, *Zeolita K-F*, *Faujasite* y *Zeolite Linde tipo A*.

Adicionalmente, esta investigación promovió el uso de materiales de desperdicio minero como fuentes portadoras de altos contenidos de silicio aptas para la formación de zeolitas.⁵

2.2 MARCO TEÓRICO

2.2.1 Clinker. Uno de los rasgos mas destacables en las áreas de minería del complejo carbonífero del Cerrejón es la ocurrencia de clinker adyacente a las zonas de combustión espontánea de los mantos de carbón (Candela & Quintero, 2004). El clinker incluye una variedad de rocas termalmente afectadas por pirometamorfismo, las cuales se caracterizan por ser de grano fino y color generalmente rojo, y en diversas tonalidades como negro, gris, verde, crema o blanco, relativamente duras y compactas aunque disgregables al tacto, y de aspecto ligeramente brechoide a vesicular con una apariencia azucarada. Estas rocas varían en su grado de alteración térmica, de acuerdo a su textura y estructura, composición original, así como su posición con respecto al área de quema.



Figura 1. Clinker Natural del Cerrejón (Guajira)

El análisis petrográfico de especímenes de clinker permitió observar algunas variedades de este material: (1) con aspecto similar al ladrillo de construcción común, (2) con aspecto de escoria vesicular, y (3) con intensa oxidación.

(1) Clinker con aspecto similar al ladrillo de construcción común. Esta variedad de clinker, la cual corresponde a shales cocidos, se caracteriza por ser relativamente dura y de color rojo a anaranjado, exhibiendo en algunos casos características muy particulares, como quiera que se observan relictos de la estructura sedimentaria original, los cuales son reconocidos aún por el patrón (a escala milimétrica) de apariencia atigrada o “tigerstripe” del color (Figura 1a), con zonas de color rojo anaranjado, localmente púrpura, y zonas de color gris claro, estas últimas a manera de relictos del shale original que presentan bordes ondulados y son paralelos a la

superficie de estratificación de la roca. Las zonas de rojo anaranjado presentan a su vez zonas de color rojo, debido a la formación de hematita, la cual tiende a impregnar la roca, produciendo un cemento relativamente duro. Las zonas de color gris claro se hacen más oscuras hacia el contacto con las zonas de color rojo anaranjado, debido a la presencia de magnetita, de brillo metálico y color negro.

(2) Clinker con aspecto de escoria vesicular. Las características distintivas de esta variedad de clinker son su textura vesicular (Figura 1b) y matriz vítrea de color gris a pardo grisáceo con diminutas partículas de cuarzo. En algunos casos se observa el desarrollo de material amorfo de brillo vítreo rellenando las vesículas, aunque este material también puede ocurrir a lo largo de fracturas que se disponen de forma perpendicular o diagonal y, en algunos casos, paralelos a la superficie de estratificación.

(3) Clinker con intensa oxidación. Esta variedad de clinker se caracteriza por su color anaranjado, fractura nada brillante y más bien opaca similar al jaspe e intensa oxidación, la cual ha sido acompañada por un endurecimiento de la roca a través de la transformación de los minerales arcillosos en hematina (Figura 1c). No obstante, en algunos casos la roca puede ser relativamente suave, sugiriendo un proceso de oxidación por meteorización más que por cocido.⁶

2.2.2 Combustión espontánea. La combustión espontánea o autocombustión es el fenómeno por el cual ocurre la formación del clinker y es una causa natural de la oxidación del carbón. Este proceso oxidativo sucede al exponer el carbón a diferentes condiciones atmosféricas, erosión, prácticas mineras a cielo abierto y por el contacto con oxígeno introducido a profundidad, bien sea a través de las discontinuidades tectónicas o por la presencia de agua en el sistema. Bajo las condiciones adecuadas la oxidación natural "in situ" del carbón se acelera rápidamente, iniciando el autocalentamiento y posteriormente la autocombustión.

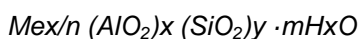
Al entrar en contacto el carbón con el oxígeno se inicia el proceso de oxidación. El calor generado durante esta reacción comienza a aumentar la temperatura del carbón. Si el calor de la oxidación no es disipado o removido del sistema, el carbón seguirá calentándose. Siempre que el rango de oxidación se incremente exponencialmente con la temperatura, el calentamiento se acelerará y el autocalentamiento inicial superará al punto de ignición, llegando a la combustión espontánea. En presencia de humedad se inicia un proceso exotérmico y por lo tanto acelera el calentamiento espontáneo del carbón, pero no solo la humedad y la oxidación son necesarias para que inicie la combustión; existen otros factores que inciden en este fenómeno, como son: tamaño de grano, factores geológicos, prácticas mineras, flujo de aire y aumento de la temperatura.⁷

La combustión “*in situ*” ocurre en carbones bituminosos a sub-bituminosos por incremento de humedad durante su oxidación y por otros factores ya nombrados. Los carbones del Cerrejón son carbones principalmente bituminosos ricos en materia volátil (32-34%) y con bajas concentraciones de ceniza (11-12%) y sulfuros (0.4-0.4%) y un porcentaje de humedad de 5.6 a 8.5%. Además estos carbones han sido expuestos artificialmente en superficie para su extracción por la operación minera desarrollada a cielo abierto, facilitando su oxidación. Para la combustión natural de los carbones del Cerrejón es definitiva la concentración de humedad y las condiciones geológicas que dominan estructuralmente al depósito y que mantienen un intercambio de fluidos en toda la secuencia sedimentaria a través de las discontinuidades tectónicas, permitiendo la oxidación del carbón a profundidad. A todo esto se le debe añadir que las prácticas mineras de extracción del mineral facilitan su autocalentamiento y posterior combustión natural.⁸

El clinker podría ser estudiado no sólo con relación a su origen sino también a su uso potencial como indicador de los recursos del carbón. Además, las características especiales del clinker lo hacen una fuente eficaz para la síntesis de nuevos materiales. Uno de estos materiales son las zeolitas, las cuales poseen un gran valor agregado en comparación a su material de partida el cual ha sido desperdiciado ya que ocasiona problemas en la explotación minera.

2.2.3 Zeolitas. Las zeolitas son aluminosilicatos con una estructura cristalina que encierra cavidades ocupadas por grandes iones y moléculas de agua, ambos considerados con libertad de movimiento, permitiendo el intercambio iónico y la deshidratación reversible. Los cationes presentes a menudo tienen un alto grado de movilidad aumentando la facilidad del intercambio iónico y la pérdida y recuperación de moléculas de agua, explicando las propiedades desecantes de las zeolitas.⁹

Las zeolitas tienen como fórmula general:



Donde x , m y n son números enteros correspondientes a la celda unidad y Me es un catión metálico de valencia n . La estructura tiene una relación de oxígeno a metal de 2, con tetraedros de composición neta $[SiO_2]$ y $[AlO_2]$ y una carga negativa igual al número de átomos de aluminio en posiciones estructurales. La estructura consiste en una red tridimensional de tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ y $[AlO_4]^{5-}$, con los átomos de silicio o aluminio en el centro (átomos T), y los oxígenos (O) en los vértices (Figura 2-a). Estos tetraedros (unidad fundamental) se enlazan por sus átomos de oxígeno originando estructuras poliédricas (poliedros simples) que constituyen las estructuras secundarias (Figura 2-b). Finalmente, estos poliedros se unen formando las estructuras terciarias más complejas (Figura 2-c).

Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, así como la relación silicio/aluminio originan los distintos tipos de zeolitas. En este proceso se van formando cavidades o canales de distinto tamaño, donde se alojan cationes y moléculas de agua, y que están conectados entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes. Cada átomo de aluminio que sustituye isomórficamente a uno de silicio proporciona una carga negativa, la cual se neutraliza con las cargas positivas que aportan los cationes.

La estructura cristalina y composición química marcan las diferencias primarias a partir de las cuales se producen cambios en la densidad de las partículas, selectividad catiónica y tamaño de los poros. Las zeolitas poseen un “tamaño de poro” uniforme, lo cual hace que se les denominen como “tamices moleculares”.¹⁰

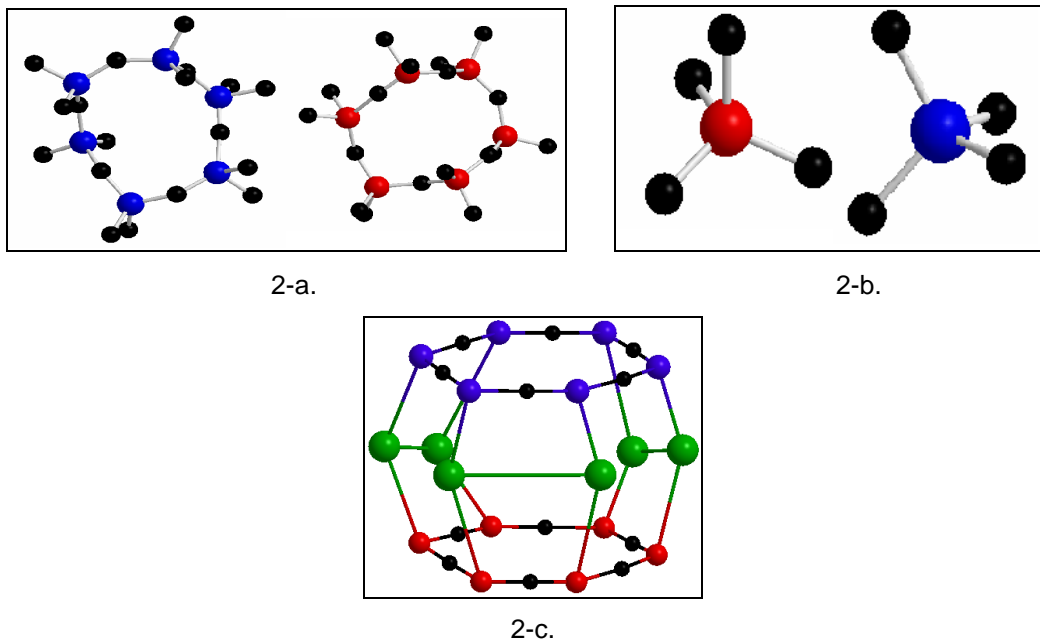


Figura 2. Estructura de las zeolitas. a. Tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{AlO}_4]^{5-}$ b. Unidades Secundarias. c. Estructura Terciaria

Las zeolitas pueden encontrarse en depósitos naturales, generalmente asociadas con la activación hidrotérmica de rocas volcánicas vídrias, o sintetizadas con una variedad de materiales que tengan una composición alta de silicio y aluminio.

Finalmente una diferencia que requiere especial atención es la composición catiónica intercambiable que poseen las zeolitas. Los sitios de intercambio de las zeolitas están ocupados principalmente por cationes de calcio, potasio, sodio y magnesio. La concentración de ellos dependerá de las condiciones geológicas o de la forma que fueron sintetizadas. Las zeolitas permiten que estos cationes puedan ser sustituidos por otros a través de un proceso

químico, lo cual hace que se pueda rediseñar la concentración de los cationes en el mineral de zeolita, de acuerdo a los objetivos que se persiguen en determinadas aplicaciones.

En resumen, las zeolitas son minerales muy versátiles, con propiedades que tienen puntos de contactos en un gran número de aplicaciones diferentes, convirtiéndolas en una buena herramienta para la solución de una gran cantidad de problemas.

2.2.4 Síntesis alcalina hidrotérmica. La síntesis hidrotérmica de zeolitas supone la transformación de una mezcla de compuestos de Si y Al, cationes metálicos, moléculas orgánicas y agua en aluminosilicatos cristalinos. El proceso de conversión del gel amorfo en zeolitas se activa térmicamente y tiene lugar en un intervalo de temperaturas que va desde 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 período de envejecimiento. Durante esta etapa tiene lugar la disolución o despolimerización de la sílice, la cual se produce por las condiciones alcalinas 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 oligoméricos aniónicos reaccionan con el aluminio, que se encuentra como $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, produciendo la estructura del aluminosilicato. La condensación y la polimerización de estas unidades oligoméricas son esenciales para la nucleación y crecimiento de las zeolitas. El posterior crecimiento de los cristales tiene lugar a partir de los núcleos formados por 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.

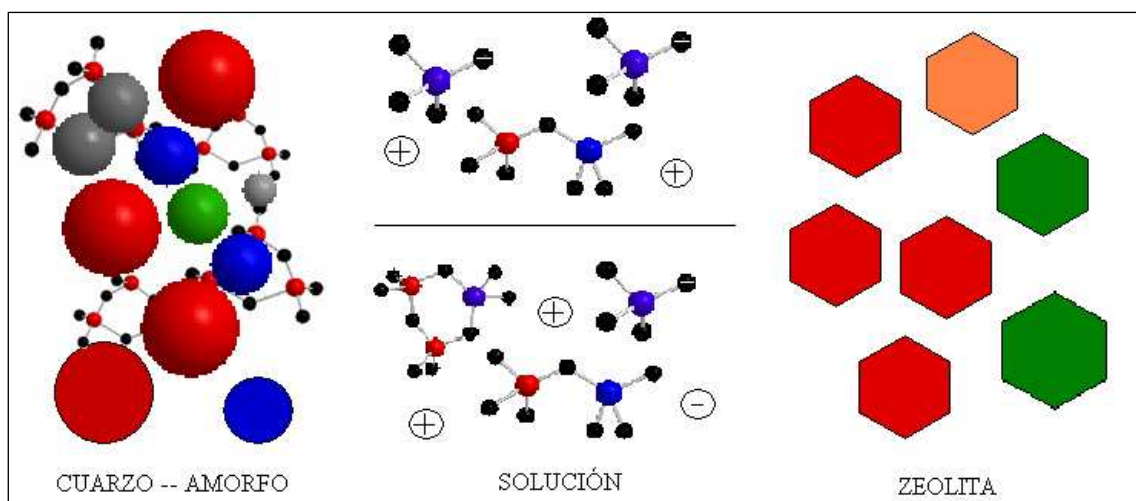


Figura 3. Proceso de síntesis de zeolitas

2.2.5 Propiedades y aplicaciones de las zeolitas. Las propiedades físico-químicas de las zeolitas le proporcionan una amplia gama de aplicaciones industriales. Entre las propiedades más importantes se encuentran la adsorción, el intercambio iónico y la actividad catalítica.

a. Adsorción. Cuando las zeolitas son calentadas en vacío o en corriente de gas (N_2 , He, aire) pierden el agua de hidratación que alojan en sus cavidades, sin que se modifique su estructura. En este estado de deshidratación, y dada la gran superficie interna creada ($300-800 \text{ m}^2/\text{g}$), presentan una gran capacidad para la adsorción selectiva de cualquier molécula que pueda penetrar en sus cavidades. Las zeolitas sintéticas poseen características especiales que las diferencian de otros materiales adsorbentes usuales (carbón activo, gel de sílice, alúmina) entre las que destacan: distribución de poro uniforme y adsorción de sustancias polares o apolares.

b) Intercambio iónico. La capacidad de las zeolitas para intercambiar sus cationes hace de estas un medio excelente para estudiar los fenómenos de intercambio iónico, pero su importancia radica en que pueden modificar sus propiedades de adsorción (variando el tamaño de poro o la fuerza de interacción con los adsorbatos) y sus propiedades catalíticas. La mayor o menor capacidad de intercambio de una zeolita depende fundamentalmente de la mayor o menor proporción de aluminio en su estructura, mostrando cada tipo de zeolita una selectividad diferente hacia determinados cationes.

La posibilidad de las zeolitas de actuar como tamiz iónico ha encontrado sus aplicaciones en operaciones de separación de cationes por intercambio iónico, sustituyendo a los intercambiadores convencionales de tipo orgánico y resinas cambiadoras. Sin embargo, aunque tienen la ventaja de poseer mayor capacidad de intercambio, presentan el inconveniente de ser inestables en medios fuertemente ácidos o básicos. Por ello se aplican principalmente en procesos tales como la desalinización del agua, formulación de detergentes, eliminación de residuos radiactivos, preparación de abonos de acción retardada, etc.

c) Actividad catalítica. Las zeolitas son los catalizadores más utilizados a nivel mundial, por esa razón son, probablemente, el grupo de catalizadores heterogéneos que ha sido mejor caracterizado. Han recibido una atención especial debido a sus propiedades (estructura microporosa, composición química muy variada y facilidad de intercambio de los cationes compensadores de carga) lo que hace de ellas un grupo de materiales muy extensamente usados en procesos catalíticos como la conversión de hidrocarburos, reacciones inorgánicas de oxidación de H_2S , oxidación de monóxido de carbono (CO), disociación de agua; y en reacciones de química orgánica para la obtención de intermedios y productos de elevado poder añadido.

La actividad catalítica es la propiedad más sobresaliente de las zeolitas en la actualidad, sobre todo si se tiene en cuenta que estas representan más del 95% de los catalizadores utilizados en la industria petroquímica.¹¹

2.2.6 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 1Å 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 en forma de monocristales.

Técnica de polvo. Cuando se coloca un cristal enfrente de un haz de radiación X, un plano se colocará exactamente en el valor correcto de θ 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 θ 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 polvos o de Debye-Scherrer que es probablemente la técnica más comúnmente utilizada en cristalografía de rayos X.¹²

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, 2θ , 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 160.000 sustancias entre elementos, aleaciones, compuestos inorgánicos, orgánicos, minerales, etc. Este análisis puede realizarse en forma cualitativa, identificando a qué sustancia o sustancias corresponden los diagramas de difracción, o cuantitativo, ya que las intensidades de las líneas de difracción de cada fase son proporcionales a la fracción en volumen de esa fase presente en la muestra. El primero en idear un procedimiento sencillo para la clasificación y subsiguiente identificación de las sustancias cristalinas mediante sus diagramas de polvo fue Hanawalt en 1936 (Polonio, 1981).

El método de Hanawalt parte de la base de que más de una sustancia puede tener el mismo valor de d o uno muy cercano para la primera y segundas reflexiones más fuertes, y caracteriza cada sustancia por los valores de d de las tres reflexiones más fuertes, nombrándolas d_1 , d_2 y d_3 respectivamente. Los valores de d_1 , d_2 y d_3 junto con las intensidades relativas, son usualmente suficientes para caracterizar el perfil de un compuesto desconocido (Jenkins, 1996; Polonio, 1981).

Análisis Cuantitativo. La difracción de polvo de rayos X es el procedimiento más útil para obtener información cuantitativa de muestras policristalinas con ayuda de un sistema computacional basado en el método de Rietveld. Este método es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, pero con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos-X con muy buenos resultados, siendo una herramienta poderosa que permite cuantificar las fases cristalinas y componente amorfo en muestras multifásicas, y adicionalmente obtener con mayor precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristal, entre otros.

El método está basado en la siguiente ecuación:

$$W_p = S_p(ZMV)_p / \sum_{i=1}^n S_i(ZMV)_i$$

Donde W es la fracción de peso relativa de la fase p en una mezcla de n fases, y S , Z , M , y V son, respectivamente, el factor de escala de Rietveld, el número de fórmulas por celda unidad, la masa de la fórmula unitaria (en unidades de masa atómica) y el volumen de la celda unidad (in Å^3).

El método de Rietveld consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-X utilizando el sistema 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 las rejillas (slits), tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X en la muestra, etc.).

Entre las ventajas que ofrece dicho método se destacan:

- El ajuste del espectro de difracción completo minimiza el problema del solapamiento entre picos de difracción.
- Todas las reflexiones correspondientes a las diferentes fases se incluyen explícitamente en el refinamiento, reduciendo así la incertidumbre en los valores de las fracciones en peso.
- El proceso de ajuste permite contemplar la existencia de efectos de orientación preferencial.

Cabe mencionar que la relevancia del método Rietveld se aprecia con mayor detalle en muestras policristalinas donde existe una superposición de picos de difracción, y por lo tanto es difícil asegurar la presencia de fases cristalográficas diferentes o bien la existencia de un crecimiento preferencial.

Los programas que desarrollan este método son Fullprof, DBWS, GSAS, Rietan y RIQAS.¹³

2.2.7 Microscopia 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.¹⁴

2.2.8 Análisis termogravimétrico (TGA). El análisis termogravimétrico o TGA es una técnica de análisis que se realiza para determinar los cambios en la masa cuando se varía la temperatura. En esta técnica termo analítica, la muestra bajo investigación esta sujeta a un ciclo programado de calentamiento-enfriamiento y segmentos isotérmicos realizados en un horno apropiadamente controlado. Las medidas exactas se hacen cuando ocurren cambios en diferentes parámetros de interés en función de la temperatura.

El resultado es la curva termogravimétrica, donde la masa se traza en el eje y disminuyendo hacia abajo y la temperatura de la muestra se traza en el eje x. Puesto que la pérdida y aumento del peso son procesos quebrantadores del material, el conocimiento de la gama de magnitudes y de temperaturas de esas reacciones se hace necesario para diseñar rampas y asimientos termales adecuados durante esos períodos críticos de reacción.¹⁵

2.2.9 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier. La región infrarroja abarca las regiones del espectro comprendidas entre los números de onda de 12800 a 10 cm⁻¹ aproximadamente, lo que corresponde a las longitudes de onda de 0.78 a 1000 μm.

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.¹⁶

2.2.10 Espectroscopía de Resonancia magnética nuclear (RMN). La técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) tiene su fundamento en la transición entre niveles de energía correspondientes a átomos en presencia de un campo magnético. En los últimos años esta técnica ha experimentado un desarrollo espectacular debido al empleo de la Transformada de Fourier y de campos magnéticos elevados. Ello ha permitido aumentar la sensibilidad y la resolución de los espectros. Los núcleos activos que pueden ser estudiados en RMN deben tener un momento magnético (spin), siendo los más estudiados ²⁹Si, ²⁷Al, ⁴³Ca, ²³Na, ¹H, ¹³C.

La resonancia magnética nuclear da información sobre la estructura local de los entornos de los átomos, permitiendo la caracterización de materiales tanto amorfos como cristalinos ya que otorga información sobre la estructura de silicatos y aluminosilicatos en muestras sólidas. También proporciona el número de coordinación y el grado de polimerización de los átomos de silicio y aluminio, así como diferentes entornos Si-O-R.¹⁷

3. PARTE EXPERIMENTAL

Para llevar el proceso de síntesis de zeolitas se tomaron como materiales de partida cinco tipos de clinker provenientes de diferentes zonas del complejo minero El Cerrejón ubicado en el departamento de La Guajira.

3.1 CARACTERIZACION DEL CLINKER

3.1.1 Análisis Elemental por Fluorescencia de Rayos X.

Las muestras de clinker 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 $C_8H_{10}O_8$. 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 tubo de rodio, colimador de 3 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.

3.1.2 Caracterización Mineralógica por Difracción De Rayos X.

Las muestras iniciales de clinker en forma de roca fueron pulverizadas utilizando un molino de bola de ágata hasta obtener un tamaño de partícula de aproximadamente $0.38 \mu m$ (500 mesh), posteriormente se realizó el montaje en el portamuestra mediante la técnica de llenado lateral (Figura 4).

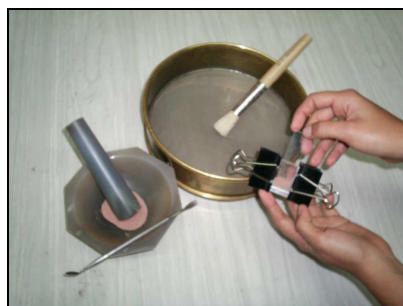


Figura 4. Montaje de llenado lateral

La toma de datos de difracción se realizará 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 α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)
Voltaje		40 KV
Amperaje		20 mA
Rango de medición		2 – 70° (2 θ)
Tiempo de muestro / paso		2 s
Intervalo de muestreo		0.02° (2 θ)
Monocromador		Grafito
Rendijas	DS	1°
	RS	0.3°
	SS	1°

Las muestras obtenidas en los pasos anteriores fueron medidas bajo los patrones descritos 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).

La toma de datos se efectuó en un en un Difractómetro marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB, el cual se encuentra ubicado en el laboratorio de difracción de rayos X de la Universidad Industrial de Santander.

3.1.3 Separación de los Minerales Arcillosos

La separación de la fracción arcillosa se realizó siguiendo los siguientes pasos: se pesaron 150g de muestra, para determinar la presencia de carbonatos se efectuó la prueba de efervescencia con ácido clorhídrico a 2g de la muestra, posteriormente se agregaron 500 ml de agua y pirofosfato de sodio con agitación magnética para dispersar los minerales arcillosos, dicha mezcla se transfirió a una probeta para dejar en reposo durante 24 horas y separar por gravedad (Figura 5).



Figura 5. a. Separación de fracción arcillosa, b. Suspensión de minerales arcillosos

En la figura 5a se observa la separación de los materiales arcillosos y no arcillosos. Como se puede apreciar, la fracción arcillosa permaneció en suspensión (Figura 5b), a diferencia del cuarzo y el material amorfo, los cuales permanecieron sedimentados en la parte inferior del vaso. El sobrenadante turbio se filtró en una membrana sintética con tamaño de poro de 0,45 μm (Figura 6).



Figura 6. a. Membrana sintética. b. Filtración

Posteriormente se trata la muestra con soluciones de KCl 1M y MgCl_2 0.1M para realizar el intercambio iónico y el tratamiento térmico, con el fin de tomar muestras de cada proceso de la siguiente manera:

Muestra normal sin tratamiento químico

KCl 1M: Muestra secada al aire

Muestra calcinada a 350°C durante 2 horas

Muestra calcinada a 550°C durante 2 horas

MgCl_2 0.1M: Muestra secada al aire

Muestra saturada con etilenglicol

Una vez realizados los procedimientos anteriores se pasan las muestras de arcilla a los portaobjetos para la toma y análisis de datos por difracción de rayos X (Figura 7)



Figura 7. a. Minerales arcillosos orientados, b. Traslado al portaobjetos

3.1.4 Análisis Cuantitativo por el Método de Rietveld.

Una vez realizado el análisis cualitativo de las muestras; se llevo 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 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 hará 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 en la secuencia general para cada una de las fases presentes en las muestras hasta tal punto en el que el procedimiento alcanzó la convergencia refinando 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) χ^2 .

Al finalizar el refinamiento de las diferentes mezclas, es 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 es cuantificada con la ecuación.

3.1.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología del clinker y de los productos fue examinada por microscopia electrónica de barrido (SEM) en un microscopio electrónico marca ZEISS EVO50 de la Universidad de Wolverhampton (Inglaterra) usado en el modo EDXS, bajo las siguientes condiciones analíticas: sonda de 1nA, EHT =20,00kV, corriente =100μA, señal A, WD= 8,0 mm.

3.2 SINTESIS DE ZEOLITAS

Una vez conocida la composición mineralógica de los clinker se procedió a realizar los experimentos de síntesis de zeolitas. De acuerdo con la investigación bibliográfica consultada el procedimiento de síntesis de zeolitas se llevará a cabo por activación hidrotérmal en medio alcalino, utilizando como agente activante hidróxido de sodio. Adicionalmente, se estudiará la influencia de la temperatura, tiempo de reacción, concentración de los agentes activantes y composición de los clinker en el proceso de zeolitización.

Inicialmente, se prepararon soluciones de hidróxido de sodio (NaOH) 1M, 2M, 3M utilizando NaOH en pellets (99% Aldrich). Para producir el gel de reacción con una relación de 8 mL/g se mezclaron mediante agitación magnética durante 30 minutos 1,5 g de clinker natural con 12 mL de NaOH (Figura 8)



Figura 8. Agitación magnética del gel de reacción

Para realizar la cristalización, el gel de reacción se transfirió a un reactor de teflón-acero inoxidable de 20 mL y se calentó a las temperaturas y tiempos establecidos (Figura 9).



Figura 9. Calentamiento del gel de reacción

Después del tratamiento hidrotérmico, las mezclas de reacción se filtraron y lavaron con agua destilada. Finalmente las muestras fueron secadas a 80°C durante 1 hora para remover la humedad (Figura 10)



Figura 10. Filtración y secado del producto sintético

Las condiciones experimentales utilizadas en la transformación hidrotérmica del clinker son mostradas en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de síntesis

TEMPERATURA (°C)	SOLUCION ACTIVANTE (M)	TIEMPO (HORAS)
80	3	24
100	3	24
150	1	24
	2	24
	3	24
200	3	24
		12

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) y microscopía electrónica de barrido (SEM)

descritas anteriormente. Además se utilizaron otras técnicas analíticas como termogravimetría, espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear que se describen a continuación.

3.3.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Este análisis se realizó en una balanza termogravimétrica de marca TA Instruments modelo TGA 2050 que se encuentra en el laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander. El equipo de TGA, fue ejecutado bajo condiciones de una rampa de (5,0–50,0)°C/min desde una temperatura ambiente hasta 1000,0 °C con una resolución de 100°C. Para la toma de datos se usó un peso de muestra de (20-30) mg.

3.3.2 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier

El armazón de las zeolitas fue confirmada por espectroscopia infrarroja usando un espectrómetro Mattson Genesis II FT-IR en la región de 4000-400 cm⁻¹. Sin embargo, se utilizó solamente la región de 1200-400 cm⁻¹.

3.3.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

El análisis de resonancia magnética nuclear de estado sólido ²⁹Si y ²⁷Al se realizó en un espectrómetro Varian Unity INOVA o VNMRS ubicado en la Universidad de Wolverhampton (Inglaterra) operado a temperatura ambiente. Los espectros fueron obtenidos usando una secuencia de pulsos de polarización directa bajo las condiciones mostradas en la Tabla 3. Los desplazamientos químicos fueron referenciados utilizando tetrametilsilano (TMS) para ²⁹Si y soluciones acuosas de AlCl₃ 1M para ²⁷Al.

Tabla 3. Condiciones espectrales de RMN

	²⁹ Si	²⁷ Al
Sonda MAS (mm)	7,5	4,0
Frecuencia (MHz)	59,6	104,2
Ancho espectral (kHz)	30,0	416,7
Tiempo de Adquisición (ms)	40	20
Número de repeticiones	42-468	11200-22000
Angulo del Pulso (radianes)	π/2	π/10

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 CARACTERIZACION DEL CLINKER NATURAL

Los diferentes clinker naturales tomados como materiales de partida para la síntesis de zeolitas se caracterizaron mediante las siguientes técnicas instrumentales: fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

4.1.1 Análisis Elemental por Fluorescencia de Rayos X.

La composición elemental de los clinker naturales fue enunciada en forma de óxidos y expresada en porcentaje en peso como se muestra en la Tabla 4.

Según los resultados del análisis elemental los clinker naturales están compuestos principalmente de SiO_2 con un porcentaje entre 45,1% y 60,6%, Al_2O_3 entre 15,8% y 20,8% y Fe_2O_3 entre 2,9% y 9,3%, adicionalmente existe la presencia de otros elementos en menor proporción como K_2O (1.21-2.435%), SO_3 (0.74-1.26%), TiO_2 (0.63-1.00%), MgO (0.51-1.54%), Na_2O (0.67-1.21%), CaO (0.16-.1.42%), MnO (0.01-0.13%), P_2O_5 (0.04-0.09), entre otros.

Utilizando los porcentajes de SiO_2 y Al_2O_3 de cada uno de los clinker se obtuvo una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,8 a 3,5; donde, CN3 y CN4 muestran los valores de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mas altos: 3,0 y 3,5 respectivamente. Estos valores son apropiados para la síntesis de materiales zeolíticos bajos en silicio, con alto grado de cristalinidad y alta capacidad de intercambio iónico. La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ influye significativamente en la formación de las zeolitas ya que el silicio y el aluminio son los constituyentes principales de las redes cristalinas de los materiales zeolíticos.

Este geomaterial presentó muy bajos contenidos de Ca y S, y un alto contenido de Fe, lo cual es muy importante teniendo en cuenta que las fases minerales con presencia de hierro pueden mostrar un comportamiento inerte, mientras que las fases cálcicas pueden actuar como inhibidores del procesos de síntesis de zeolitas, posiblemente acompañadas de la formación de fases hidratadas de silicato de calcio.

Tabla 4. Composición elemental de los clinker natural

	CN 1	CN 2	CN 3	CN 4	CN 5
SiO₂	57,45	60,63	59,80	56,10	45,18
Al₂O₃	20,46	20,81	19,64	15,87	19,79
Fe₂O₃	9,26	4,66	4,14	4,43	2,91
K₂O	2,28	2,17	2,43	1,21	1,42
SO₃	1,13	1,26	1,19	1,04	0,74
TiO₂	1,00	0,94	0,98	0,76	0,63
MgO	0,88	0,87	0,88	1,54	0,51
Na₂O	0,74	0,67	1,21	0,72	ND
CaO	0,66	0,42	0,16	0,88	1,42
MnO	0,13	0,08	0,06	0,05	0,01
P₂O₅	0,09	0,07	0,00	0,05	0,04
V₂O₅	0,05	0,04	0,07	ND	ND
ZnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
ZrO₂	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01
SrO	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Rb₂O	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00
NiO	ND	ND	ND	ND	0,01
CO₂	5,82	7,34	9,38	17,30	27,31
SiO₂/Al₂O₃	2,80	2,90	3,00	3,50	2,30

4.1.2 Caracterización Mineralógica por Difracción de Rayos X

En la Figura 11 se muestran los perfiles de difracción de rayos X de los clinker naturales CN1, CN2, CN3, CN4 y CN5 y las fases cristalinas encontradas.

Los patrones de difracción de rayos X de la Figura 11 indican reflexiones de alta intensidad correspondientes al *cuarzo* (SiO_2) (2θ de 20,82, 26,58, 50,06 y 59,88), *crystalita* (SiO_2) (2θ de 21,65), y *cordierita* ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) (2θ de 10,35, 28,32 y 29,34); además reflexiones de menor intensidad pertenecientes a otras fases cristalinas como *hematita* (Fe_2O_3) (2θ de 33,22), *mullita* ($\text{Al}(\text{Al}_{1,27}\text{Si}_{0,73}\text{O}_{4,9})$) (2θ de 16,37, 35,08, 36,89) y fases arcillosas como *montmorillonita* ($\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}$) y *caolinita* ($\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$). Al relacionar el alto contenido de silicio encontrado en el análisis elemental se puede inferir que este elemento se encuentra conformando principalmente la estructura cristalina de fases como *cuarzo* y *crystalita*, del mismo modo; el aluminio reportado forma parte de fases cristalinas como *cordierita*, *mullita* y *montmorillonita*.

Posteriormente, llevando a cabo el análisis cuantitativo por el método de Rietveld se mostraron las fracciones en peso de las diferentes fases reportadas en el análisis cualitativo anterior.

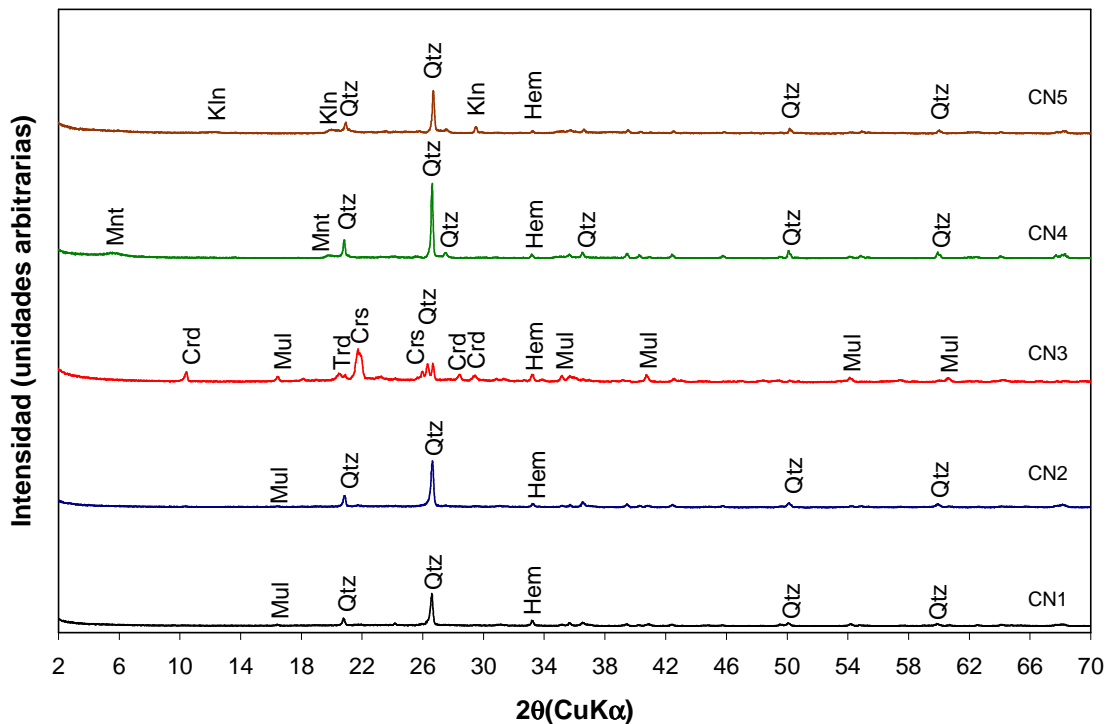


Figura 11. Patrones DRX de los clinker CN1, CN2, CN3, CN4, CN5.

4.1.3 Separación de los Minerales Arcillosos

La separación de la fracción arcillosa se efectuó con el objetivo de realizar una correcta caracterización de las fases con tamaño de partícula menor a 2 μ m. El tratamiento de separación se realizó en los clinker naturales CN4 y CN5 los cuales según el análisis cualitativo realizado anteriormente contenían fases arcillosas.

- Tratamientos de la fracción arcillosa para el clinker natural CN4

En la Figura 12 se muestran los perfiles de difracción correspondientes a los tratamientos químicos y térmicos del clinker natural CN4.

Como se observa en la Figura 12; el difractograma para la muestra normal exhibe la presencia de reflexiones características al mineral *montmorillonita*. En los difractogramas del clinker natural tratado con intercambio iónico utilizando KCl con proceso de secado al aire y calcinado a 550 °C existe un corrimiento del pico más intenso con valor de d de 15,6 a valores menores de 12,27 y 9,84 respectivamente.

El perfil obtenido del clinker natural saturado con etilenglicol es de gran importancia para la identificación de los minerales arcillosos ya que se puede observar el aumento del valor de d a 17,73 debido a la retención de moléculas de etilenglicol entre sus láminas. Con el tratamiento de fracción arcillosa se pudo confirmar la presencia de *montmorillonita*.

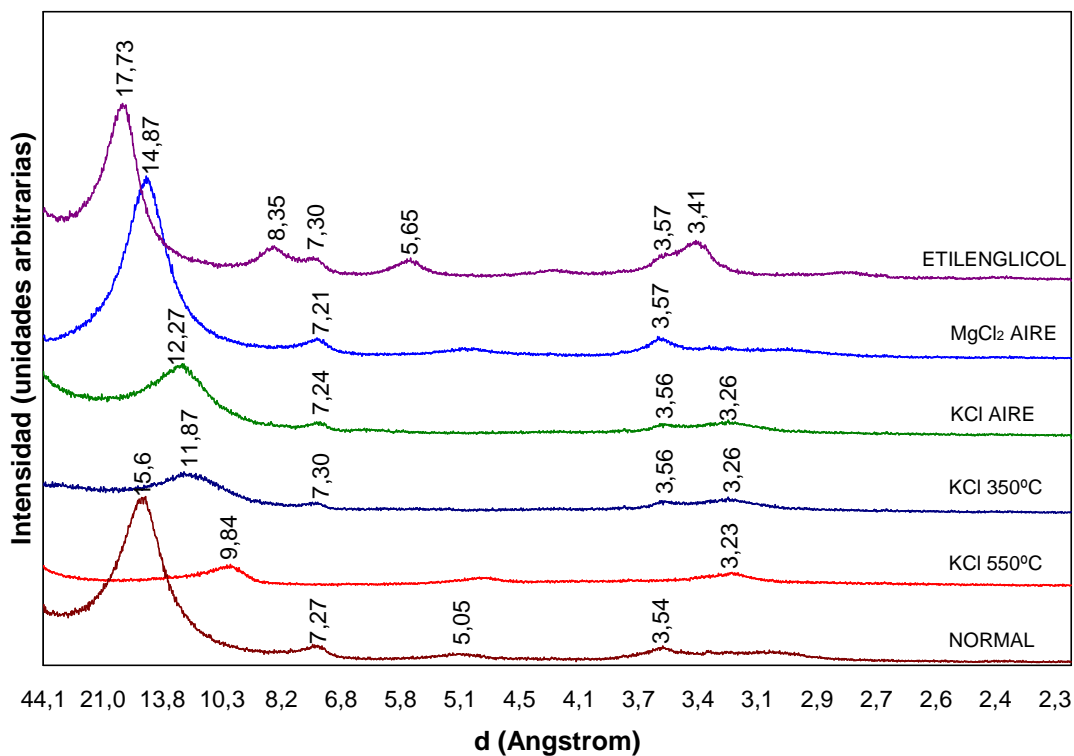


Figura 12. Perfiles DRX de la separación de fracción arcillosa del clinker natural CN4

En la Tabla 5 se presentan los valores de las distancias interplanares que permitieron caracterizar la *montmorillonita*.

Tabla 5. Distancias interplanares (d) encontradas en los difractogramas de la separación arcillosa del clinker CN4

ARCILLA	NORMAL (Å)	KCl 550°C (Å)	KCl 350°C (Å)	KCl AIRE (Å)	MgCl ₂ AIRE (Å)	ETILENGLICOL (Å)
MONTMORILLONITA	15,6	9,84	11,87	12,27	14,87	17,73
	----	----	----	----	----	8,35
	7,27	----	7,3	7,24	7,21	7,3
	5,05	----	----	----	----	5,65
	3,54	----	----	3,56	3,56	3,57
	----	3,23	3,26	3,26	3,26	----

- Tratamientos de la fracción arcillosa para el clinker natural CN5

En Figura 13 se muestran los perfiles de difracción correspondientes a la separación arcillosa del clinker natural CN5.

En la Figura 13, los perfiles de difracción de la muestra normal y de las tratadas con KCl (secada al aire y a 350°C) presentaron reflexiones características al mineral *caolinita*. En el perfil de la muestra tratada con KCl y calcinada a 550°C no se mostraron reflexiones; debido a que la energía térmica suministrada logró romper la red cristalina y transformar el mineral a su forma metaestable, denominada comúnmente metacaolín. El perfil del clinker saturado con etilenglicol presentó una reflexión ($d=18,63$) correspondiente a la *montmorillonita*, sin embargo, debido a la ausencia de otras reflexiones características en los demás perfiles del tratamiento, se puede inferir que este mineral expansible se presenta en muy baja proporción.

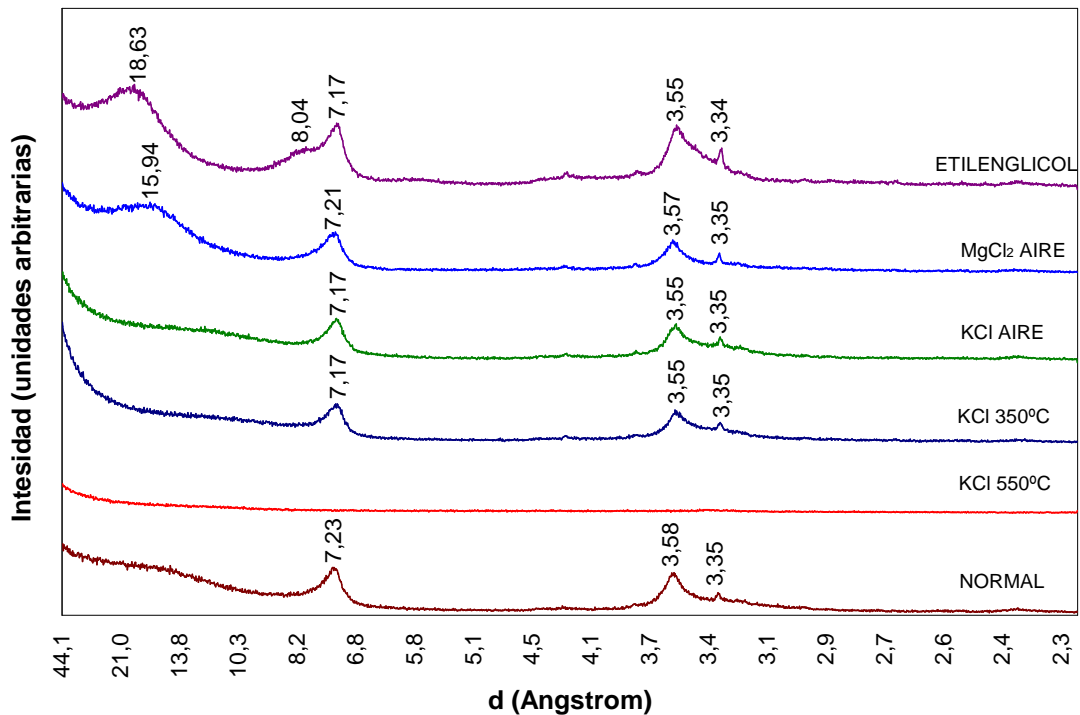


Figura 13. Perfiles DRX de la separación de arcillas del clinker natural CN5

En la Tabla 6 se presentan los valores de las distancias interplanares utilizadas para la identificación de *caolinita* y *montmorillonita*.

Tabla 6. Distancias interplanares (d) encontradas en los difractogramas de la separación arcillosa del clinker CN5

ARCILLA	NORMAL (Å)	KCl 550°C (Å)	KCl 350°C (Å)	KCl AIRE (Å)	MgCl ₂ AIRE (Å)	ETILENGLICOL (Å)
CAOLINITA	----	DES	----	----	----	----
	----	DES	----	----	----	----
	7,23	DES	7,17	7,17	7,21	7,17
	3,58	DES	3,55	3,55	3,57	3,55
	3,35	DES	3,35	3,35	3,35	3,34
MONTMORILLONITA	----	DES	----	----	15,94	18,63

DES: Desaparece

4.1.4 Análisis Cuantitativo de los Clinker Naturales 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 fases sencillas tales como: sistema cristalino, grupo espacial y constantes de celda.

En la Tabla 7 se muestran los mejores modelos estructurales utilizados para refinar los perfiles de difracción de los clinker naturales (CN's). 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.¹⁸

- **Refinamiento del Clinker Natural CN1**

En la Tabla 8 se muestran los datos cristalográficos y el análisis cuantitativo de las fases obtenidas en el refinamiento

Durante el refinamiento por el método de Rietveld (Tabla 8) 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: $R_{WP} = 19,45\%$ y $R_P = 12,7\%$ los cuales reflejan que la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón son buenos, R_B (entre 3,75 y 9,58) el cual señala que los modelos escogidos son acertados en cuanto a grupo espacial, parámetros de red y posición de los átomos. Por otra parte, el ajuste de bondad o "goodness of fit (GOF)" que se obtiene después del refinamiento con los valores anteriormente descritos

es de 1,23, lo cual indica una buena confiabilidad del ajuste (según trabajos relacionados los valores de GOF adecuados se encuentran entre 1-7,07).^{19,20}

Tabla 7. Datos cristalográficos de los modelos utilizados en el refinamiento de los CN's.

	ICSD	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)	ρ (g/cm ³)	Z
Cal	16710	Trigonal	R-3c	4,989	4,989	17,062	90	90	120	367,78	2,71	6
Kln	63316	Triclínico	P1	5,14971 (4)	8,93507 (7)	7,38549 (5)	91,92 (4)	105,04 (4)	89,79 (5)	327,99	2,61	1
Crđ	202177	Hexagonal	P6/mcc	9,7936 (2)	9,7936 (2)	9,3385 (2)	90	90	120	775,7	2,5	2
Crs	47221	Tetragonal	P4 ₁ ,2 ₁ ,2	4,9877 (1)	4,9877 (1)	6,9697 (2)	90	90	90	173,39	2,3	4
Crs	34932	Tetragonal	P4 ₁ ,2 ₁ ,2	4,9964	4,9964	7,0169	90	90	90	175,17	2,28	4
Crs	34927	Tetragonal	P4 ₁ ,2 ₁ ,2	4,9787	4,9787	6,9502	90	90	90	172,28	2,32	4
Qtz	174	Trigonal	P3 ₂ 21	4,9134	4,9134	5,405	90	90	120	113,01	2,65	3
Qtz	83849	Trigonal	P3 ₂ 21	4,9127 (1)	4,9127 (1)	5,4045 (1)	90	90	120	112,96	2,65	3
Qtz	100344	Trigonal	P3 ₂ 21	4,739 (1)	4,739 (1)	5,2785 (5)	90	90	120	102,66	2,91	3
Spl	80779	Cúbico	Fd-3m	8,13219 (5)	8,13219 (5)	8,13219 (5)	90	90	90	537,8	3,514	8
Hem	22505	Trigonal	R-3c	5,0342 (3)	5,0342 (3)	13,7483 (4)	90	90	120	301,75	5,27	6
Hem	64599	Trigonal	R-3c	5,0285 (7)	5,0285 (7)	13,736 (2)	90	90	120	300,79	5,29	6
Ind	75987	Hexagonal	P6/mcc	9,769 (2)	9,769 (2)	9,337 (1)	90	90	120	771,68	2,52	2
Ms	25803	Monoclínico	C2/c	5,189 (10)	8,996 (6)	20,096 (20)	90	95,18 (8)	90	934,26	2,83	4
Mul	66449	Ortorrómbico	Pbam	7,5539 (9)	7,6909 (2)	2,88391 (6)	90	90	90	167,54	3,16	1
Mul	100805	Ortorrómbico	Pbam	7,553 (1)	7,686 (1)	2,8864 (7)	90	90	90	167,56	3,16	2
Or	30650	Monoclínico	C2/m	8,5616 (2)	12,9962 (4)	7,1934 (2)	90	116,015 (5)	90	719,3	2,57	4
Rt	200391	Tetragonal	P4 ₂ /mnm	4,59	4,59	2,96	90	90	90	62,36	4,25	2
Trđ	100199	Ortorrómbico	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	26,1710 (30)	4,986 (4)	8,196 (4)	90	90	90	1069,8	2,24	24

Las variaciones entre los valores de las constantes de celda de los modelos estructurales y los valores obtenidos después del refinamiento se relacionan a continuación: para el *cuarzo* la variación de las constantes de celda *a*, *b* y *c* fue de 0,0053; para la *mullita* la variación de *a* fue de 0,019, de *b* 0,0051 y de *c* 0,0087 y para la *espinela* el cambio en los valores de *a*, *b* y *c* fue de 0,042, en todos los casos los valores de α , β , y γ no se modificaron. Según los resultados, la diferencia entre los valores teóricos y los obtenidos en el refinamiento es muy baja, esto corrobora que el modelo fue escogido correctamente.

Adicionalmente, las fracciones en peso calculadas para cada una de las fases expresan que el clinker natural (CN1) posee un alto contenido *cuarzo* (SiO₂) (28,7%), *mullita* (Al(Al_{1,27}Si_{0,73}O_{4,9})) (17,2 %) y *espinela* ((Mg_{0,75}Al_{0,25})(Al_{0,9}Mg_{0,13})₂O₄) (11,6%) y un contenido aun mas alto de material amorfo (33,3%), además de fases como *hematita* (Fe₂O₃) (6.5%), *cristobalita* (SiO₂) (2%) y *rutilo* (TiO₂) (0.7%).

Tabla 8. Resultados del refinamiento del CN1

		CUARZO	MULLITA	ESPINELA	HEMATITA	CRISTOBALITA	RUTILO	
ICSD		174	66449	80779	64599	47221	200391	
Variables refinadas		52						
CN1	a (Å)	4,9187 (2)	7,534 (3)	8,0900 (5)	5,0268 (2)	4,977 (5)	4,583 (1)	
	b (Å)	4,9187 (2)	7,696 (3)	8,0900 (5)	5,0268 (2)	4,977 (5)	4,583 (1)	
	c (Å)	5,4103 (6)	2,8926 (8)	8,0900 (5)	13,716 (2)	7,06 (3)	2,996 (5)	
	α (°)	90	90	90	90	90	90	
	β (°)	90	90	90	90	90	90	
	γ (°)	120	90	90	120	90	90	
	V (Å ³)	113,36 (1)	167,72 (9)	529,48 (6)	300,13 (4)	174,9 (7)	62,9 (1)	
	ρ (g/cm ³)	2,64 (1)	3,155 (3)	3,569 (1)	5,301 (1)	2,28 (1)	4,22 (1)	
	FWHM	U	0,55 (8)	0	0	0,31 (11)	0	0
		V	-0,21 (5)	0	0	-0,18 (9)	0	0
W		0,049 (8)	0,0793	2,14 (3)	0,04 (1)	0,2328	0,0514	
RB (%)		3,75	6,77	9,58	5,29	5,98	6,93	
RP (%)		12,7						
RWP (%)		19,45						
Ajuste de bondad (GOF)		1,23						
% DRX (Cuantitativo)*		28,7	17,2	11,6	6,5	2	0,7	
*Amorfo		33,3						

En la Figura 14 se muestra la gráfica del refinamiento del clinker natural CN1. En color negro se puede apreciar el difractograma experimental, 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.

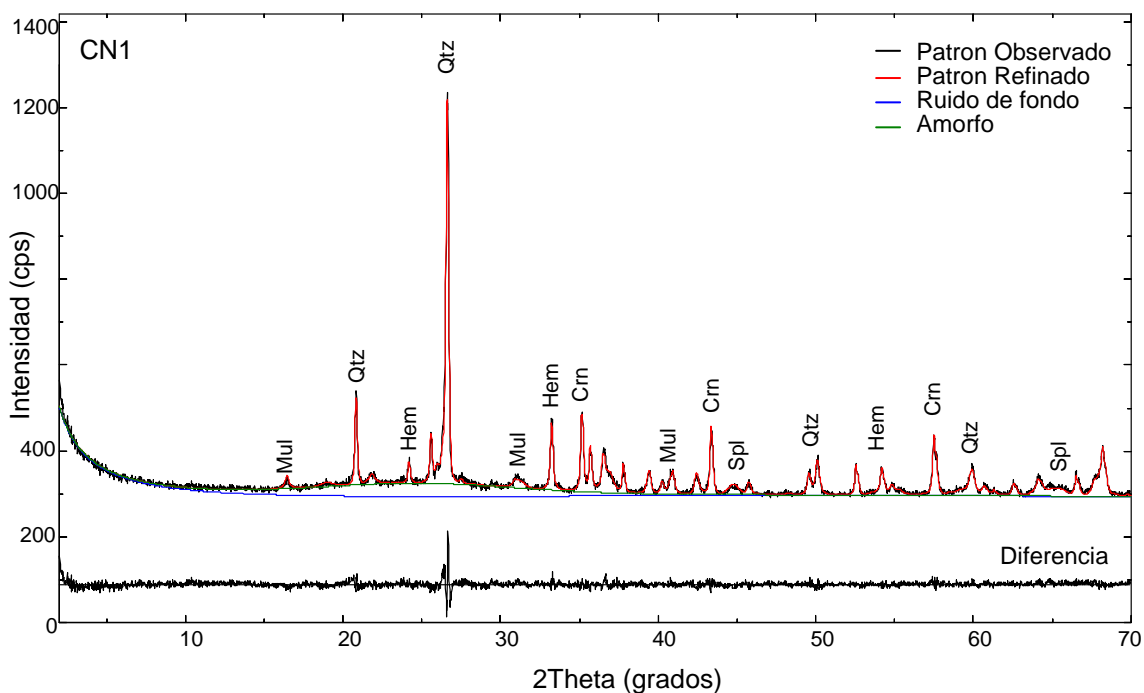


Figura 14. Difractograma refinado para el CN1

- **Refinamiento del Clinker Natural CN2**

En la tabla 9 se muestran los datos cristalográficos y el análisis cuantitativo de las fases obtenidas en el refinamiento.

Al realizar el refinamiento por el método de Rietveld (Tabla 9) del clinker natural CN2 se variaron un total de 43 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: $R_{WP} = 18,67\%$ y $R_P = 12,06\%$ indicando que la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón son favorables, R_B (entre 3,68 y 10,67) 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 ajuste de bondad obtenido después del refinamiento es de 1,37 indicando una buena confiabilidad del ajuste.

Las variaciones entre los valores de las constantes de celda de los modelos estructurales y los valores obtenidos después del refinamiento se relacionan a continuación: para el *cuarzo* la variación de las constantes a y b fue 0,0045 y de c 0,0061, para la *espinela* la variación de a , b y c fue de 0,07 y para la *mullita* el cambio en los valores de a fue de 0.009, de b 0.0091 y de c 0,0059, en todos los casos los valores de α , β , y γ no se alteraron. Las variaciones entre los valores teóricos y los obtenidos en el refinamiento fueron muy bajas, confirmando que el modelo estructural escogido es apropiado.

El análisis cuantitativo de las fases presentes en el clinker natural CN2 expresado en fracciones de peso señala un alto contenido de material amorfo (31,8%), *cuarzo* (SiO_2) (38,4%), *espinela* (13,2%), *mullita* ($Al_{1,27}Si_{0,73}O_{4,9}$) (12%) y fases en menor proporción como *hematita* (Fe_2O_3) (2,9%), *indialita* ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) (1,1%) y *rutilo* (TiO_2) (0,6%). Cabe señalar que el alto contenido de material amorfo puede dar lugar a una fácil disolución del clinker natural en las soluciones alcalinas que serán utilizadas para la formación de zeolitas.

En la Figura 15 se muestra la gráfica del refinamiento del clinker natural CN2. 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. En la grafica se puede apreciar una buena correlación entre el perfil experimental y el calculado mediante el refinamiento.

Tabla 9. Resultados del refinamiento del CN2

		CUARZO	ESPINELA	MULLITA	HEMATITA	INDIALITA	RUTILO	
ICSD		83849	80779	66449	64599	75987	200391	
Variables refinadas		43						
CN2	a (Å)	4,9172 (1)	8,0621 (6)	7,544 (2)	5027,0000	9,769 (2)	4,554 (1)	
	b (Å)	4,9172 (1)	8,0621 (6)	7,700 (2)	5027,0000	9,769 (2)	4,554 (1)	
	c (Å)	5,4106 (4)	8,0621 (6)	2,8899 (6)	13701,0000	9,361 (9)	3,077 (6)	
	α (°)	90	90	90	90	90	90	
	β (°)	90	90	90	90	90	90	
	γ (°)	120	90	90	120	120	90	
	V (Å ³)	113,29 (1)	524,02 (7)	167,88 (8)	299,92 (8)	773,8 (8)	63,8 (1)	
	ρ (g/cm ³)	2,642	3,606 (1)	3,152 (2)	5,305 (3)	2,511 (4)	4,16 (1)	
	FWHM	U	0,12 (5)	0	0	0	-0,005890	0
		V	-0,008 (3)	0	0	0	0	0
W		0,024 (5)	0,992562	0,044175	0,050662	0,0316	0,055867	
RB (%)		4,54	5,67	6,84	3,68	10,38	10,67	
RP (%)		12,06						
RWP (%)		18,67						
Ajuste de bondad (GOF)		1,37						
% DRX (Cuantitativo)*		38,4	13,2	12	2,9	1,1	0,6	
*Amorfo		31,8						

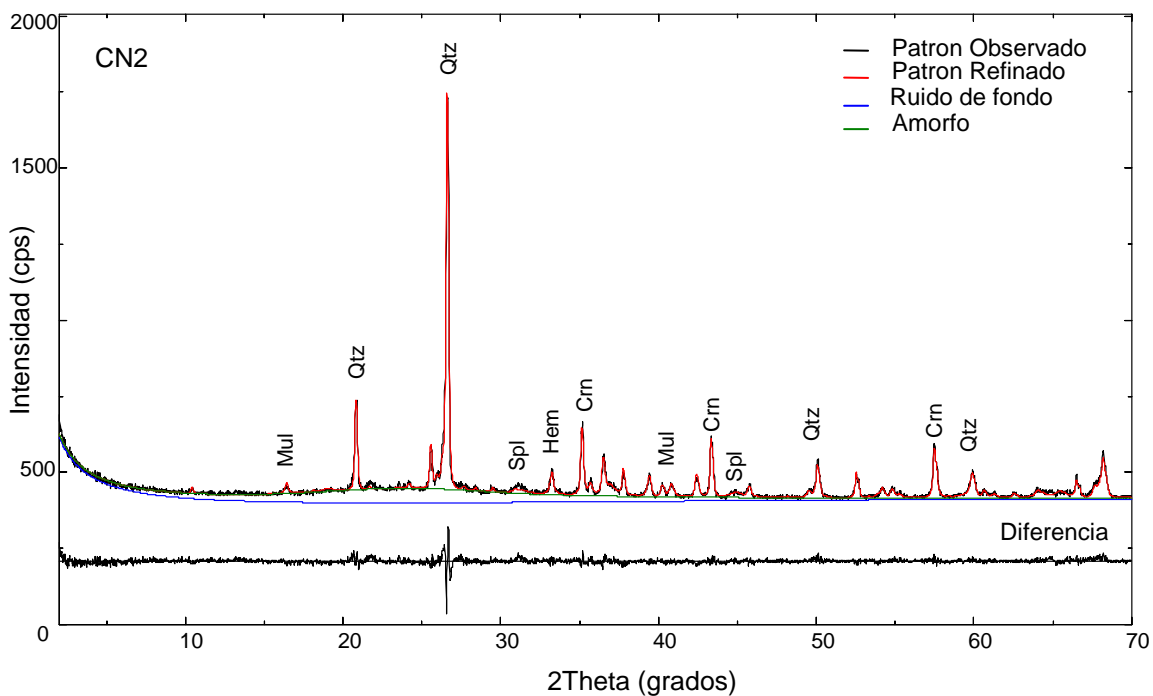


Figura 15. Difractograma refinado para el CN2

- **Refinamiento del Clinker Natural CN3**

En la Tabla 10 se muestran los datos cristalográficos y el análisis cuantitativo de las fases obtenidas en el refinamiento.

El refinamiento del clinker natural CN3 (Tabla 10) se realizó del mismo modo que en los casos anteriores variando los parámetros de estructura del cristal, del perfil del pico y del ruido de fondo; para un total de 49 parámetros. Los valores residuales obtenidos en el refinamiento de las fases cristalográficas fueron: $R_{WP} = 17,68\%$, $R_P = 12,75\%$, R_B (entre 3,27 y 5,72) señalando que los modelos escogido para cada fase son apropiados. El valor de ajuste de bondad fue de 1,27 indicando una buena confiabilidad del ajuste.

Al comparar las constantes cristalográficas de los modelos con las constantes refinadas por el método de Rietveld se puede inferir: para el cuarzo los valores de a y b presentaron una variación de 0,0029 y c de 0,007; para la mullita la variación de a fue 0,005, de b 0,023 y de c 0,0116; para la tridimita la variación de a fue 0,231, de b 0,034 y de c 0,03; para la cordierita a, b variaron en 0,027 y c en 0,0045; para la cristobalita (ICSD 34932) la variación de a y b fue de 0,022 y de c de 0.0701; para la cristobalita (ICSD 34927) la variación de a, b fue de 0,0071 y de c 0.012. En todos los casos los valores de los ángulos α , β , γ y γ se mantuvieron constantes. En los datos anteriores la mayor variación se presenta en la constante de celda a de la tridimita, esta diferencia conlleva a que el perfil de difracción utilizado como modelo sufra un leve corrimiento en las posiciones de 2θ para ajustarse correctamente al perfil experimental.

El análisis cuantitativo de las fases encontradas en el clinker natural CN3 muestra un porcentaje bastante alto de material amorfo (54,7%) y porcentajes menores de las fases cristalinas como *mullita* ($Al(Al_{1,27}Si_{0,73}O_{4,9})$) (14,1%), *tridimita* (SiO_2) (6,9%), *cordierita* ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) (6,7%), *cristobalita* (SiO_2) ICSD34932 (6,6%), *cristobalita* ICSD34927 (5,6%) y un porcentaje muy bajo de *hematita* (Fe_2O_3) (1,7%). A diferencia de los demás clinker, el clinker CN3 presenta una cantidad de material amorfo superior al 50%. Según trabajos reportados anteriormente el material amorfo se disuelve más fácilmente que el material cristalino y por ende la cantidad de silicio y aluminio en la solución madre formadora del gel precursor de las zeolitas será mayor.⁴

En la Figura 16 se presenta la gráfica del refinamiento del clinker natural CN3. 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. Según la curva inferior se puede apreciar una buena correlación entre el perfil experimental y el calculado en el refinamiento. Adicionalmente, en estos perfiles de difracción se pudo ver gráficamente que la fase amorfa abarca valores de 10-40 grados de 2θ .

Tabla 10. Resultados del refinamiento del CN3

		CUARZO	MULLITA	TRIDIMITA	CORDIERITA	CRISTOBALITA	CRISTOBALITA	HEMATITA	ANATASA
ICSD		174	100805	100199	202177	34932	34927	22505	31064
Variables refinadas		49							
CN2	a (Å)	4,9169 (3)	7,5480 (9)	25,94 (1)	9,8203 (8)	5,018 (2)	4,9858 (6)	5,0357 (8)	3,734 (1)
	b (Å)	4,9169 (3)	7,7089 (9)	5,020 (3)	9,8203 (8)	5,018 (2)	4,9858 (6)	5,0357 (8)	3,734 (1)
	c (Å)	5,3980 (9)	2,8980 (3)	8,166 (2)	9,334 (2)	7,087 (9)	6,962 (3)	13,752 (7)	9,42 (11)
	α (°)	90	90	90	90	90	90	90	90
	β (°)	90	90	90	90	90	90	90	90
	γ (°)	120	90	90	120	90	90	120	90
	V (Å ³)	113,02 (2)	168,63 (3)	1063,7 (9)	779,6 (2)	178,4 (2)	173,08 (8)	302,02 (18)	131,4 (1)
	ρ (g/cm ³)	2,648 (1)	3,143 (1)	2,251 (3)	2,492 (1)	2,237 (5)	2,306 (2)	5,268 (5)	4,039 (9)
	FWHM	U	0	0	0	0	0	0	0
V		0	0,032701	2,54079	-0,02861	2,31747	0,2	0,134536	0
W		0,01	0,014161	0,30434	0,039925	-0,37501	0,009587	0,037903	0,01
RB (%)		4,58	5,42	3,27	6,86	4,45	3,83	4,58	6,88
RP (%)		12,75							
RWP (%)		17,68							
Ajuste de bondad (GOF)		1,27							
% DRX (Cuantitativo)*		3,5	14,1	6,9	6,7	6,6	5,6	1,7	0,1
*Amorfo		54,7							

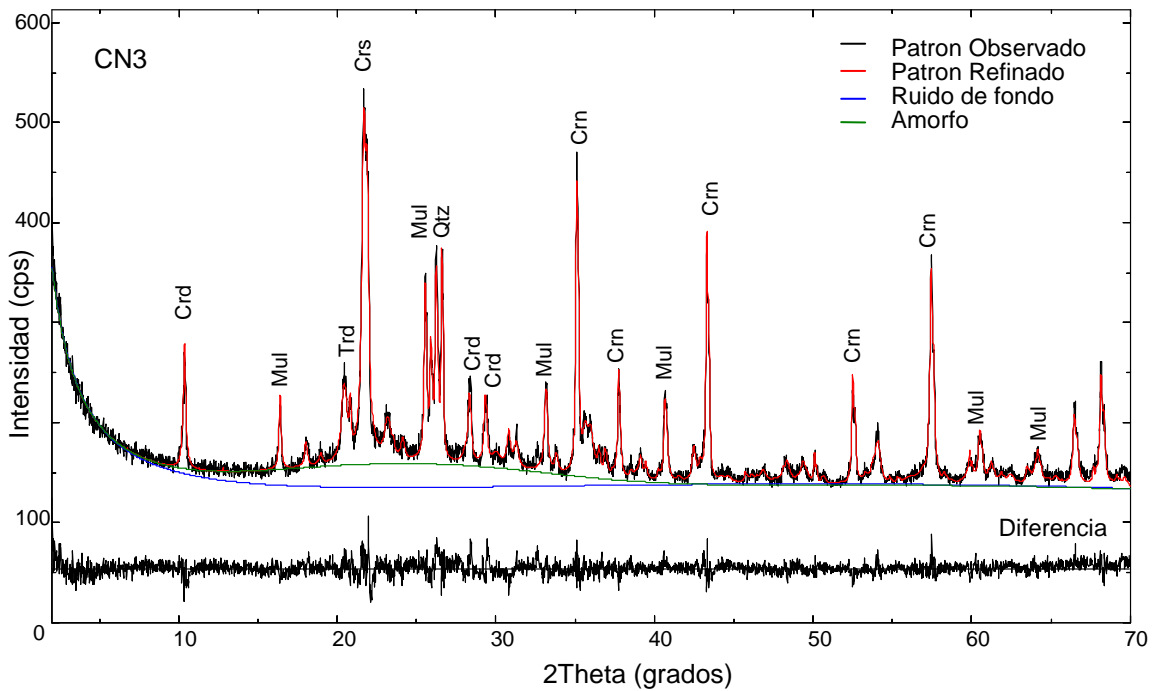


Figura 16. Difractograma refinado para el CN3

- **Refinamiento del Clinker Natural CN4**

En la Tabla 11 se muestran los datos cristalográficos y el análisis cuantitativo de las fases obtenidas en el refinamiento.

El refinamiento del clinker natural CN4 (Tabla 11) se realizó del mismo modo que en los casos anteriores variando los parámetros de estructura del cristal, del perfil del pico y del ruido de fondo; para un total de 57 parámetros. Los valores residuales obtenidos en el refinamiento de las fases cristalográficas fueron: $R_{WP} = 21,24\%$, $R_P = 11,12\%$, R_B (entre 5,29 y 9,44) indicando que los modelos escogidos para cada fase son apropiados. El valor de ajuste de bondad fue de 1,61 indicando una buena confiabilidad del ajuste.

Las diferencias entre los valores de constantes de celda de los modelos cristalográficos utilizados y los obtenidos en el refinamiento se declaran a continuación: para el *cuarzo* (ICSD 174) la variación en a y b fue de 0.0004 y en c de 0.002; para la *moscovita* el cambio en a fue de 0,021, b de 0,037 y c 0,164; para el *cuarzo* (ICSD 100344) la diferencia entre el valor teórico y experimental en a y b fue de 0,13 y en c de 0,2535, para la *montmorillonita*²¹ a cambio en 0,27, b en 0,63 y c en 0,64; para la *hematita* a y b cambiaron en 0.0004 y c en 0.009. Las mayores diferencias se encontraron en las constantes de la fase cristalina *montmorillonita*, este resultado se ve reflejado en que el valor de R_B de dicha fase se encuentra entre los mayores encontrados para este clinker.

El análisis cuantitativo del clinker natural CN4 expresa alto contenido de material amorfo (46,4%), *cuarzo* (SiO_2) (28,4%), *moscovita* ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$) (14,4%) y contenidos menores de otras fases como *montmorillonita* ($Ca_2Al_4Si_8O_{24}$) (3,3%) y *hematita* (Fe_2O_3) (2,8%).

En la Figura 17 se presenta la gráfica del refinamiento del clinker natural CN4. 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. En el caso de este refinamiento se excluyó una región del perfil de difracción (barras púrpura) ya que presentaba interferencia para ajustar el perfil de difracción.

Tabla 11. Resultados del refinamiento del CN4

		CUARZO	MOSCOVITA	CUARZO	MONTMORILLONITA ₂₁	HEMATITA
ICSD		174	25803	100344	VIANI	64599
Variables refinadas		57				
a (Å)		4,913	5,168 (1)	4,609 (1)	4,91 (6)	5,0281 (1)
b (Å)		4,913	9,033 (5)	4,609 (1)	8,35 (1)	5,0281 (1)
c (Å)		5,403	20,26 (1)	5,532 (4)	15,64 (4)	13,727 (1)
α (°)		90	90	90	90	90
β (°)		90	94,36 (4)	90	90	90
γ (°)		120	90	120	90	120
V (Å ³)		112,957	943,4 (9)	101,78 (9)	742,5 (10)	300,56 (3)
ρ (g/cm ³)		2,65	2,790 (4)	2,941 (4)	2,06 (6)	5,293 (1)
FWM	U	0,094918	0	2,19 (4)	0	0
	V	-0,0436 (2)	0	0	0	0
	W	0,0176 (6)	0,230093	-0,0001 (2)	2,77336	0,0171 (1)
RB (%)		5,29	8,85	9,44	8,77	6,68
RP (%)		11,12				
RWP (%)		21,24				
Ajuste de bondad (GOF)		1,61				
% DRX (Cuantitativo)*		28,4	14,4	4,7	3,3	2,8
*Amorfo		46,4				

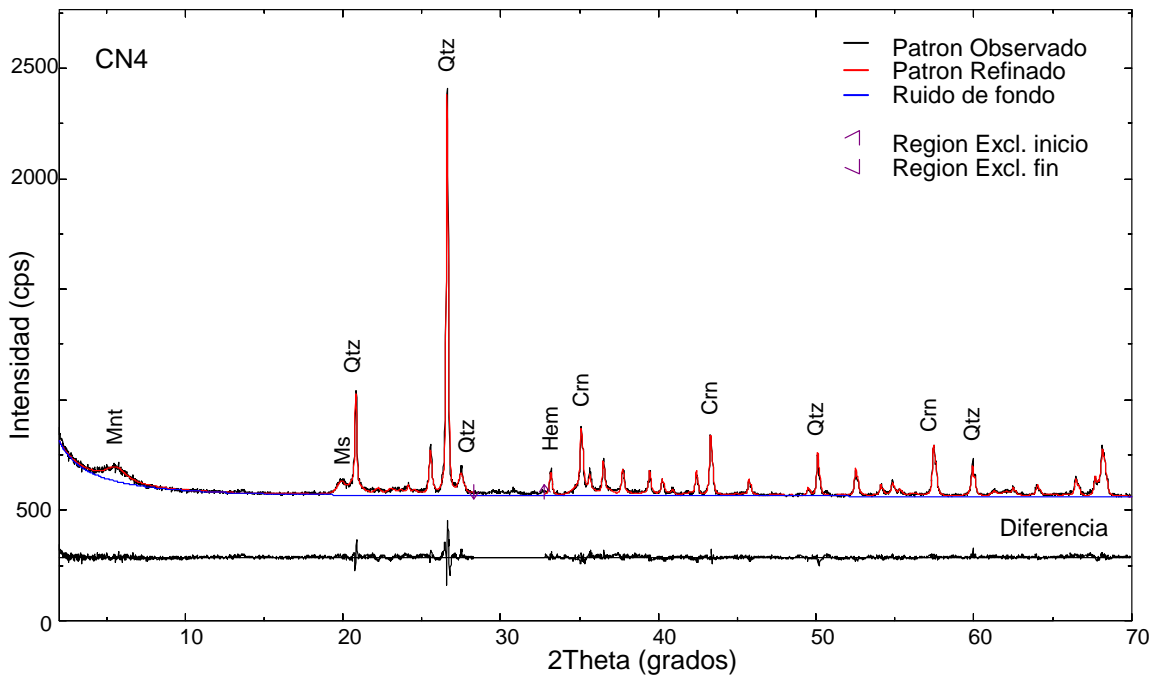


Figura 17. Difractograma refinado para el CN4

- **Refinamiento del Clinker Natural CN5**

En la Tabla 12 se muestran los datos cristalográficos y el análisis cuantitativo de las fases obtenidas en el refinamiento.

El refinamiento del clinker natural CN5 (Tabla 12) se realizó del mismo modo que en los casos anteriores variando los parámetros de estructura del cristal, del perfil del pico y del ruido de fondo; para un total de 52 parámetros. Los valores residuales obtenidos en el refinamiento de las fases cristalográficas fueron: $R_{WP} = 20,44\%$, $R_P = 13,12\%$, R_B (entre 3,72 y 10,07) indicando que los modelos escogido para cada fase son apropiados. El valor de ajuste de bondad fue de 1,52.

En el refinamiento del clinker las diferencia entre los valores teóricos y los experimentales sed presentaron así: para la *caolinita* la diferencia de a fue 0,011, b 0,077 y c 0.21, para la *ortoclasa* a fue 0,0336, b 0,035 y c 0,0044 y para el *cuarzo* a y b variaron en 0,0008 y c en 0,0003.

El análisis cuantitativo de las fases encontradas en el clinker natural CN5 presentó un alto contenido de fase arcillosa *caolinita* ($Al_4(OH)_8Si_4O_{10}$). (40,%), *ortoclasa* ($KAlSi_3O_8$) (20,%), *cuarzo* (SiO_2) (19,3%) y fases en menor proporción como *hematita* (Fe_2O_3) (2%) y *calcita* ($CaCO_3$) (0,6%). La cantidad de material amorfo presente en este clinker (11.2%) comparada con la cantidad presente en los demás clinker es mucho menor.

Tabla 12. Resultados del refinamiento del CN5

		CAOLINITA	ORTOCLASA	CUARZO	HEMATITA	CALCITA	
ICSD		63316	30650	174	64599	16710	
Variables refinadas		52					
CN5	a (Å)	5,139 (4)	8,528 (2)	4,9142 (1)	5,0330 (4)	4,983 (1)	
	b (Å)	9,012 (8)	12,961 (4)	4,9142 (1)	5,0330 (4)	4,983 (1)	
	c (Å)	7,604 (2)	7,189 (2)	5,4047 (4)	13,735 (3)	17,037 (8)	
	α (°)	90,77 (2)	90	90	90	90	
	β (°)	105,72(7)	115,82 (2)	90	90	90	
	γ (°)	89,46 (8)	90	120	120	120	
	V (Å ³)	339,0 (4)	715,3 (4)	113,03 (1)	301,31 (7)	366,3 (2)	
	ρ (g/cm ³)	2,529 (5)	2,585 (2)	2,648	5,280 (2)	2,722 (3)	
	FWM	U	-7,96641	0	0,049 (3)	-0,003 (2)	0
		V	0	0	-0,0124 (2)	0	0
		W	3,886 (1)	0,117349	0,017 (4)	0,043035	0,028467
	RB (%)		9,22	8,64	4,21	10,07	3,72
	RP (%)		13,12				
	RWP (%)		20,44				
Ajuste de bondad (GOF)		1,52					
% DRX (Cuantitativo)*		40,6	20,1	19,3	2,3	0,6	
*Amorfo		17,1					

En la Figura 18 se presenta la gráfica del refinamiento del clinker natural CN5. 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. Del mismo

modo que en el refinamiento anterior se excluyó una región del perfil de difracción (barras púrpura). Finalmente para obtener un mejor ajuste del perfil de difracción calculado se aplicó orientación preferencial a la fase cristalina *calcita* en la reflexión (104).

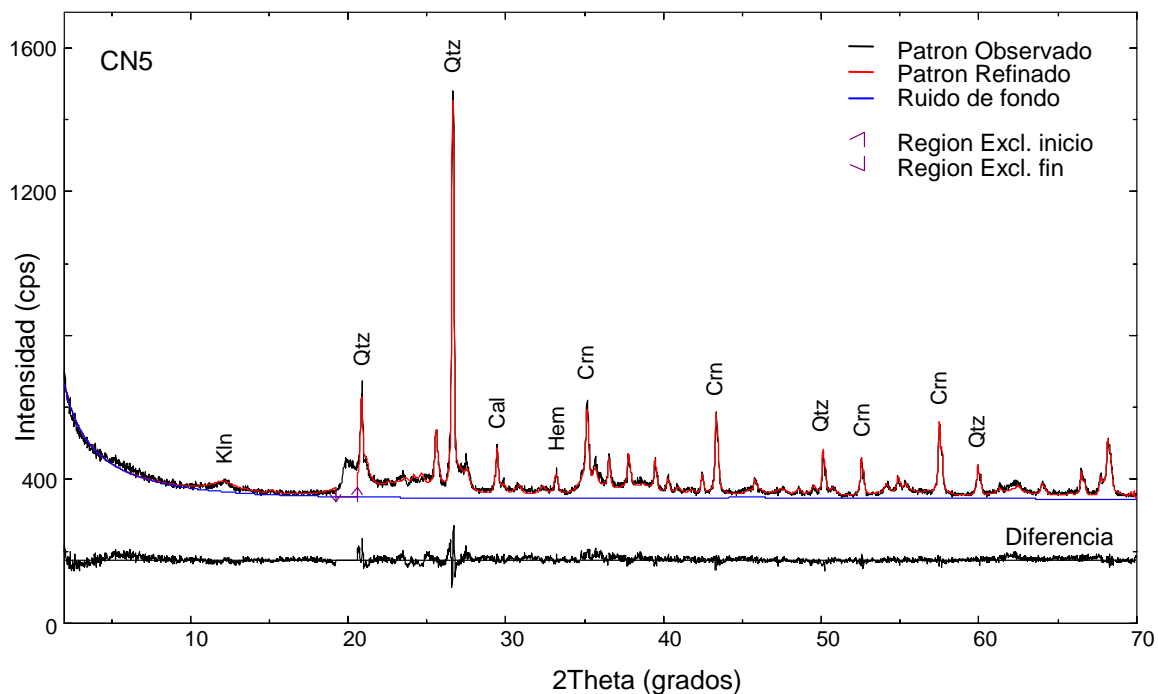


Figura 18. Difractograma refinado para el CN5

De manera concluyente, en los refinamientos realizados por el método de Rietveld se obtuvieron valores residuales de R_B bajos para cada una de las fases (entre 3,7 y 10,7) los cuales permitieron confirmar que los modelos estructurales escogidos fueron los correctos. Cabe destacar que para refinamientos de sustancias puras que han sido sintetizadas bajo un riguroso control en un laboratorio de síntesis, se llegan a obtener valores de R_{WP} menores aún, pero en este caso; que se trata de muestras de origen natural y que presentan al menos 5 ó 6 fases cada una, es muy difícil alcanzar estos indicadores de refinamiento tan bajos, por lo cual los valores obtenidos (entre 17,68 y 21,24) se consideran muy satisfactorios (según trabajos publicados los valores de R_{WP} convenientes se encuentran entre 2,89 y 26.1).²²

Finalmente, la variación general de las constantes de celda refinadas respecto a las teóricas fue baja, reafirmando la buena elección de los modelos empleados para la cuantificación.

4.1.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las imágenes al SEM presentadas en la Figura 19 se obtuvieron con el fin de investigar la morfología de las materias primas utilizadas en la síntesis de zeolitas.

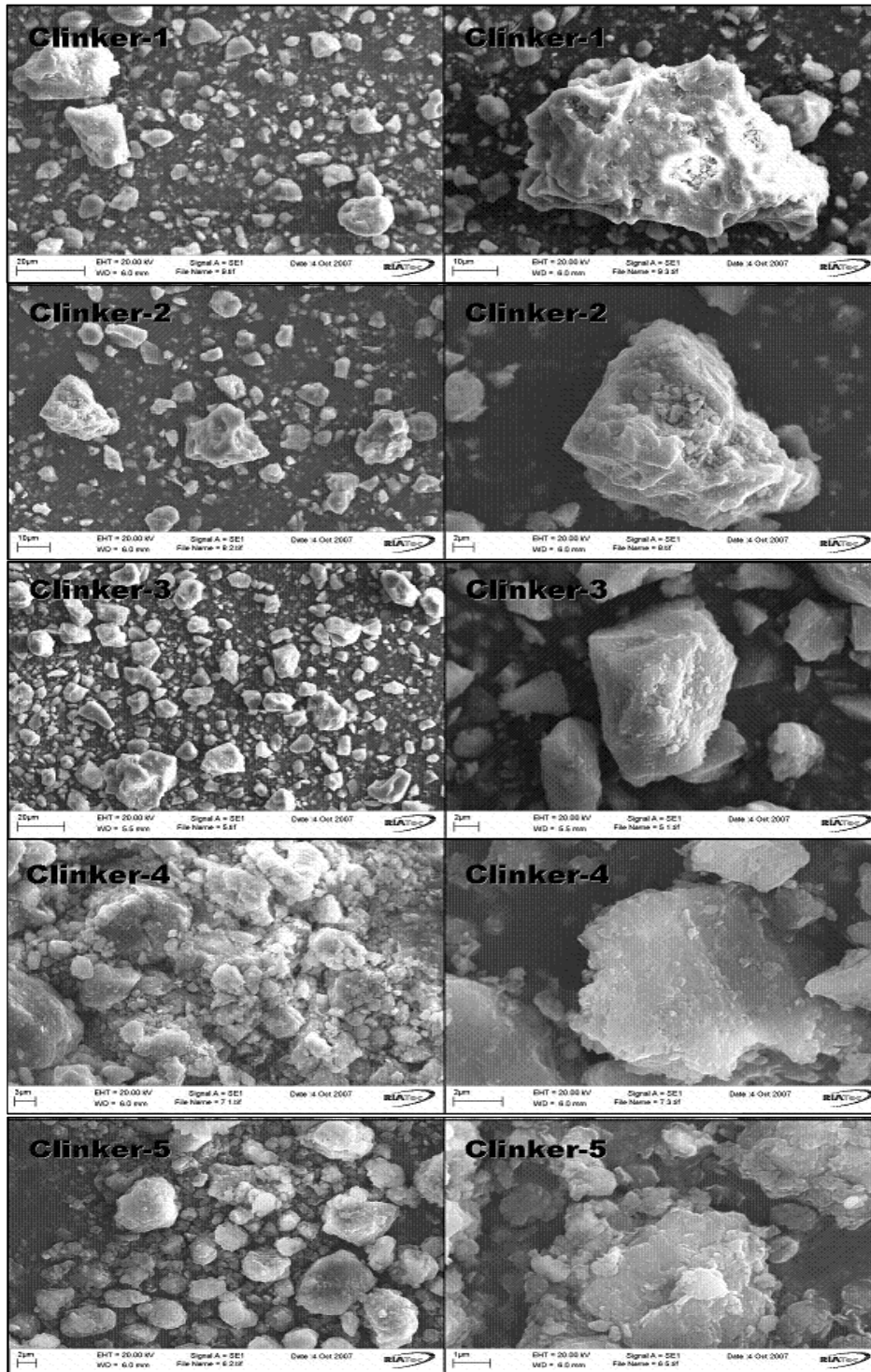


Figura 19. Fotografías SEM de los Clinker Naturales

Según las imágenes de SEM mostradas anteriormente, el clinker natural presentó una morfología en fragmentos irregulares y subangulares, en algunos casos observándose la presencia de minerales arcillosos que exhiben una morfología hojosa. Los granos de cuarzo aparecen en una escala de 2-3 μm y se caracterizan por poseer una fractura concoidal y una superficie exenta de alteraciones. Las fotografías de los clinker CN4 y CN5 poseen granos

más finos los cuales evidencian la presencia de minerales tipo arcilla con tamaño de grano menor a 2 μm .

4.2 PRODUCTOS SINTETIZADOS

La síntesis de materiales zeolíticos fue investigada a partir de la evaluación de algunos parámetros que afectan su proceso de formación tales como: composición mineralógica del clinker natural, temperatura, tiempo de activación y concentración de los agentes activantes.

4.2.1. Efectos de la Concentración de NaOH.

La influencia de este parámetro viene dada principalmente en la obtención de material zeolítico libre de fases secundarias y trazas del material de partida. Para determinar el efecto de la concentración del agente activante (NaOH) se utilizaron soluciones de concentración 1M, 2M y 3M y la reacción hidrotérmica se realizó a una temperatura de 150°C durante 24 horas. Los patrones de difracción de rayos X de las Figuras 20-24 muestran los productos logrados al activar los clinker naturales (CN's).

Los patrones de difracción de rayos X (Figuras 20-24) obtenidos al realizar la activación hidrotérmica de los diferentes clinker muestran que la analcima ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})$) (ANA) es la principal fase zeolítica cristalizada después de llevar a cabo la reacción con diversas concentraciones del agente activante NaOH. La intensidad de los picos de difracción observados en $2\theta = 15,8^\circ$, $25,9^\circ$ y $30,6^\circ$ confirman la existencia de una estructura típica de zeolita *analcima* de alta cristalinidad. Según los experimentos realizados utilizando soluciones de NaOH 1M, 2M y 3M se observó que al aumentar la concentración del agente activante aumenta la intensidad de las reflexiones características de la analcima, al mismo tiempo que disminuye la cantidad de cuarzo y demás fases cristalinas exhibidas en el clinker. Para experimentos posteriores se utilizaron soluciones de NaOH 3M; ya que los ensayos presentados anteriormente evidencian que esta concentración de agente activante logra cristalizar mayor cantidad de analcima y disminuir la presencia de subproductos.

En la Tabla 13 se presentan las fases encontradas en los diferentes materiales sintetizados, en la mayoría de los casos se obtiene la fase zeolítica de interés y otras fases secundarias que pudieron haber sido formadas a través del proceso o que pertenecen al material de partida, solo en el caso de la síntesis realizada a partir del clinker natural CN3 a 150°C se obtiene *analcima* libre de co-productos.

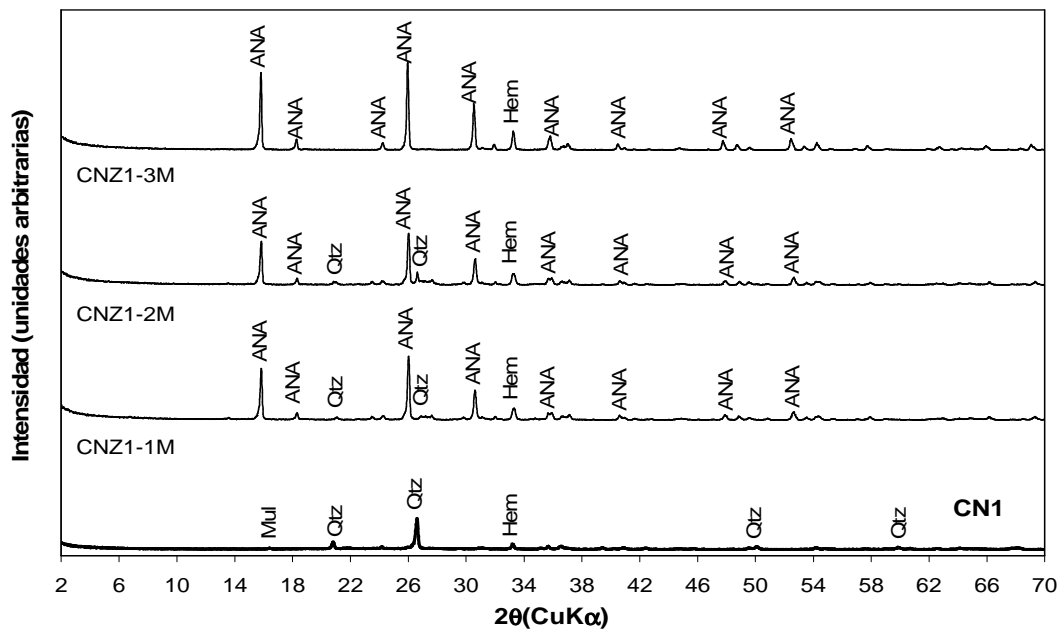


Figura 20. Perfiles DRX de productos sintetizados con NaOH (1, 2 y 3M) a partir de CN1

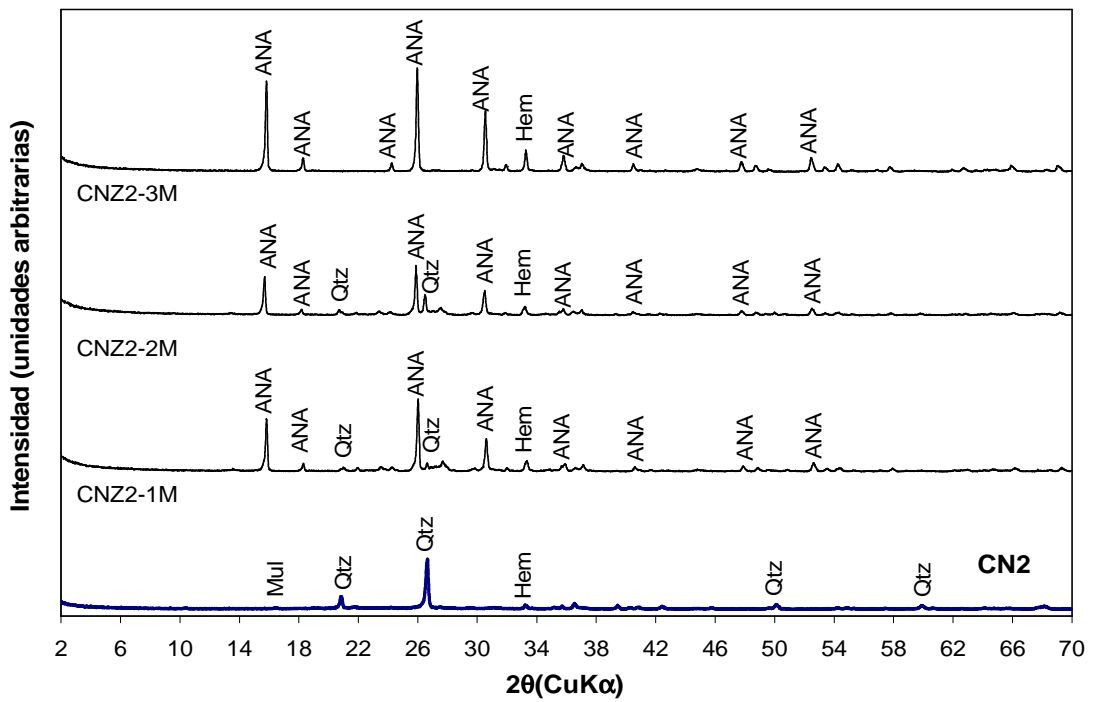


Figura 21. Perfiles DRX de productos sintetizados con NaOH (1, 2 y 3M) a partir de CN2

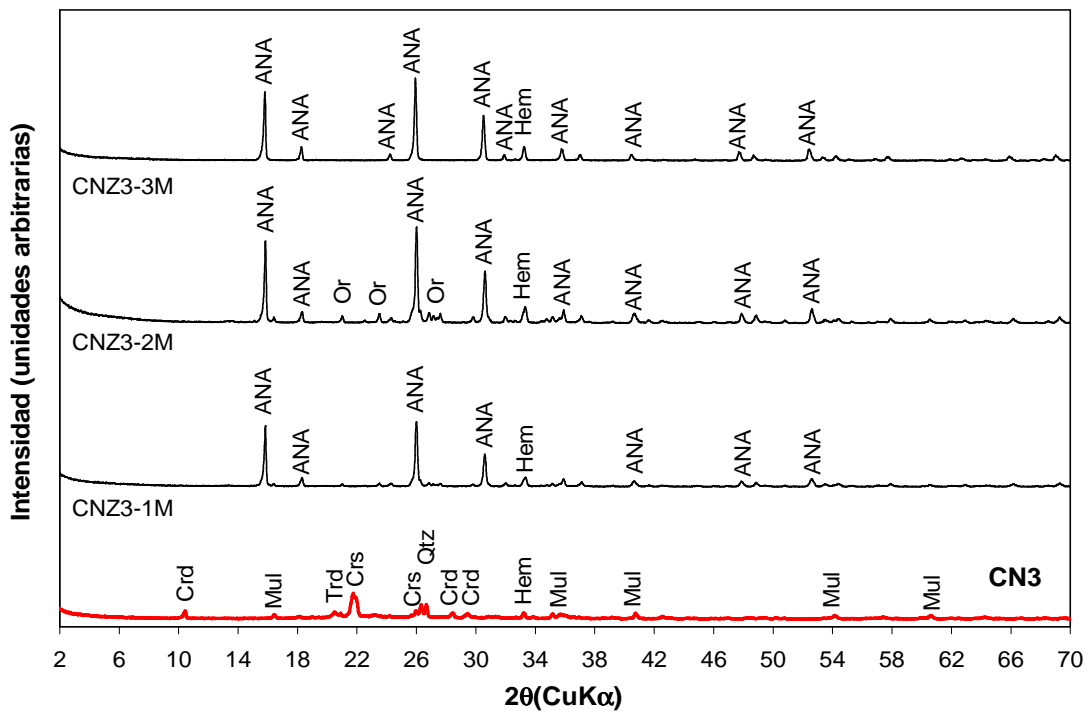


Figura 22. Perfiles DRX de productos sintetizados con NaOH (1, 2 y 3M) a partir de CN3

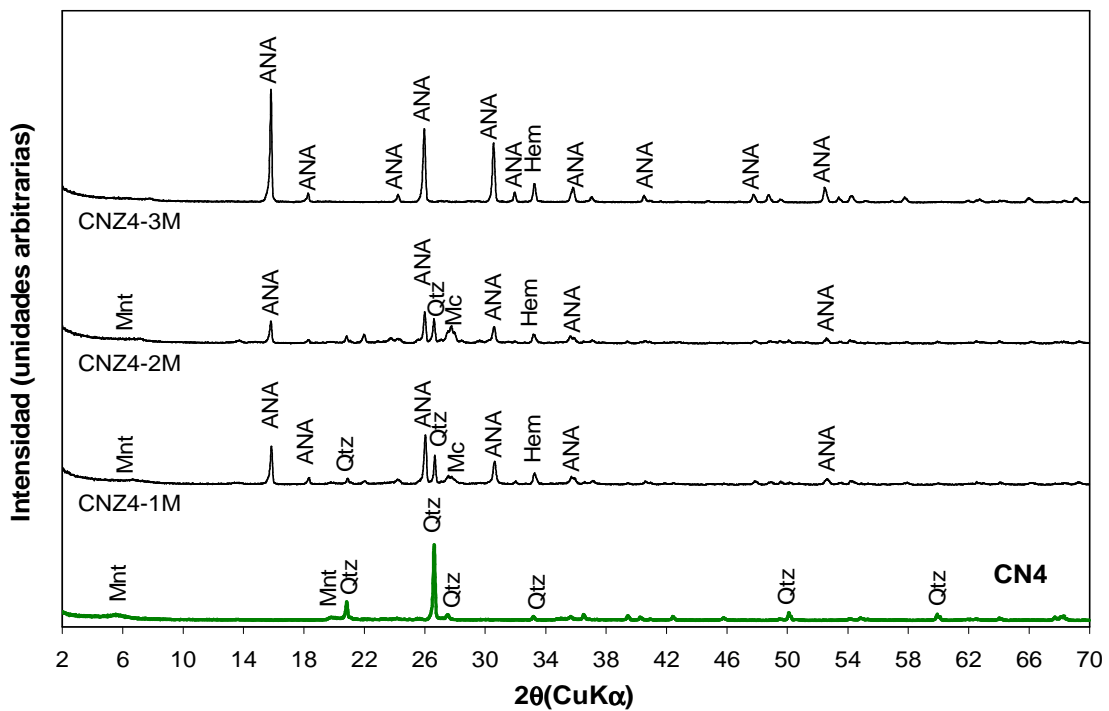


Figura 23. Perfiles DRX de productos sintetizados con NaOH (1, 2 y 3M) a partir de CN4

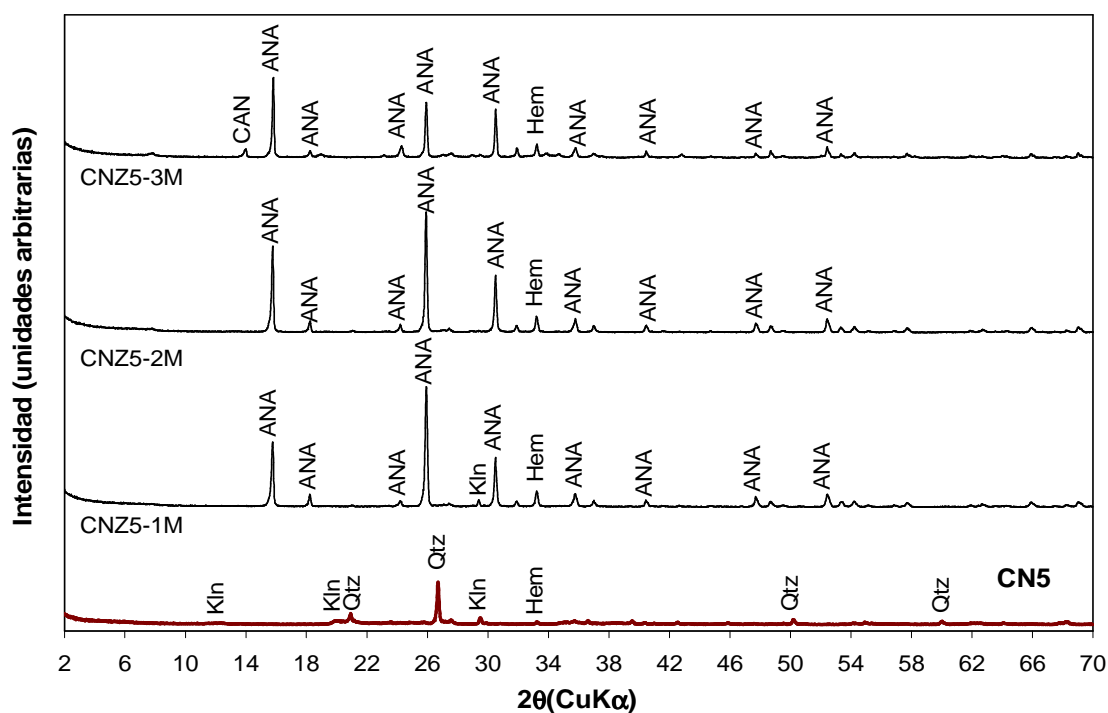


Figura 24. Perfiles DRX de productos sintetizados con NaOH (1, 2 y 3M) a partir de CN5

Tabla 13. Productos obtenidos al variar la concentración de NaOH

CLINKER	NaOH (M)	REACCIÓN HIDROTHERMAL		FASES ZEOLITICAS	OTRAS FASES
		T (°C)	t (horas)		
CN1	1	150	24	Analcima	Espinela, Hematita, Ortoclasa, Cuarzo
	2	150	24	Analcima	Cuarzo, Espinela, Hematita, Ortoclasa
	3	150	24	Analcima	Hematita, Hercinita, Oxido de Mg
CN2	1	150	24	Analcima	Cuarzo, Cristobalita, Ortoclasa
	2	150	24	Analcima	Cuarzo, Hematita, Ortoclasa, Cristobalita
	3	150	24	Analcima	Hematita, Hercinita, Oxido de Mg
CN3	1	150	24	Analcima	Mullita, Hematita, Ortoclasa
	2	150	24	Analcima	Mullita, Ortoclasa
	3	150	24	Analcima	
CN4	1	150	24	Analcima	Montmorillonita, Cuarzo, Hematita, Microlina
	2	150	24	Analcima	Hematita, Cuarzo, Albita, Microlina, Montmorillonita
	3	150	24	Analcima	Hematita
CN5	1	150	24	Analcima	Hematita, Calcita
	2	150	24	Analcima	Ortoclasa, Cuarzo, Coesita, Oxido aluminio potasico
	3	150	24	Analcima Cancrinita Hidrosodalita	Hematita, Oxido de Sodio

4.2.2. Efectos de la Temperatura.

La activación de los clinker en soluciones de NaOH 3M fue llevada a cabo a 80, 100, 150 y 200°C por 24 horas con el fin de establecer el efecto en la producción de un tipo de determinado de zeolita y en la cantidad de producto obtenido. En las Figuras 25-29 se presentan los perfiles de difracción que expresan el comportamiento de los productos sintetizados a diferentes temperaturas.

El análisis cualitativo de las fases presentes en los productos logrados al realizar la reacción alcalina a una temperatura de 80°C durante 24 horas, deduce que ésta temperatura es insuficiente para la formación de algún tipo de material zeolítico; ya que en los difractogramas solo se aprecian pequeñas cantidades de aluminosilicatos y persisten las fases del material original. Los patrones de difracción de los productos obtenidos a 100°C muestran la presencia de *analcima* y algunos aluminosilicatos con reflexiones de muy baja intensidad; adicionalmente, al utilizar esta temperatura de síntesis se logró la formación de diferentes fases zeolíticas identificadas como: *Zeolita Na-P1* ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$), *Phillipsita* ($\text{Na}_4\text{KAl}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{10}$), *Cancrinita* ($\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}(\text{H}_{0.88}(\text{CO}_3)_{1.44})(\text{H}_2\text{O})_2$) y *Sodalita* ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$); aunque todas con reflexiones de baja intensidad. En los productos se mantuvo el cuarzo y la *hematita* procedentes del clinker de partida.

En los productos logrados al realizar la síntesis a una temperatura de 200°C se presentan principalmente *analcima* y *cancrinita* siempre mezcladas en diferente proporción.

Los mejores resultados fueron alcanzados al realizar el proceso a una temperatura de 150°C, en estas condiciones se logró una disolución total del cuarzo y de las fases encontradas en el material de partida, excepto hematita la cual persiste en los productos. Como resultado de la síntesis se obtuvo esencialmente la fase cristalina *analcima* ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})$) con reflexiones de alta intensidad, el perfil de difracción de esta fase zeolítica es similar al reportado por IZA en el Atlas of Zeolite Framework Types.

De manera general, utilizando diferentes temperaturas de reacción se lograron sintetizar varios tipos de materiales zeolíticos entre los que se encuentran: *analcima* ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})$), *cancrinita*, *hidroxilcancrinita*, *sodalita*, *hidrosodalita*, *fillipsita* y *zeolita P1*, pero solo la *analcima* se formó libre de otro aluminosilicato y con reflexiones de alta intensidad que reflejan una buena cristalinidad.

En la Tabla 14 se presentan todas las fases reportadas por el análisis cualitativo de cada uno de los productos.

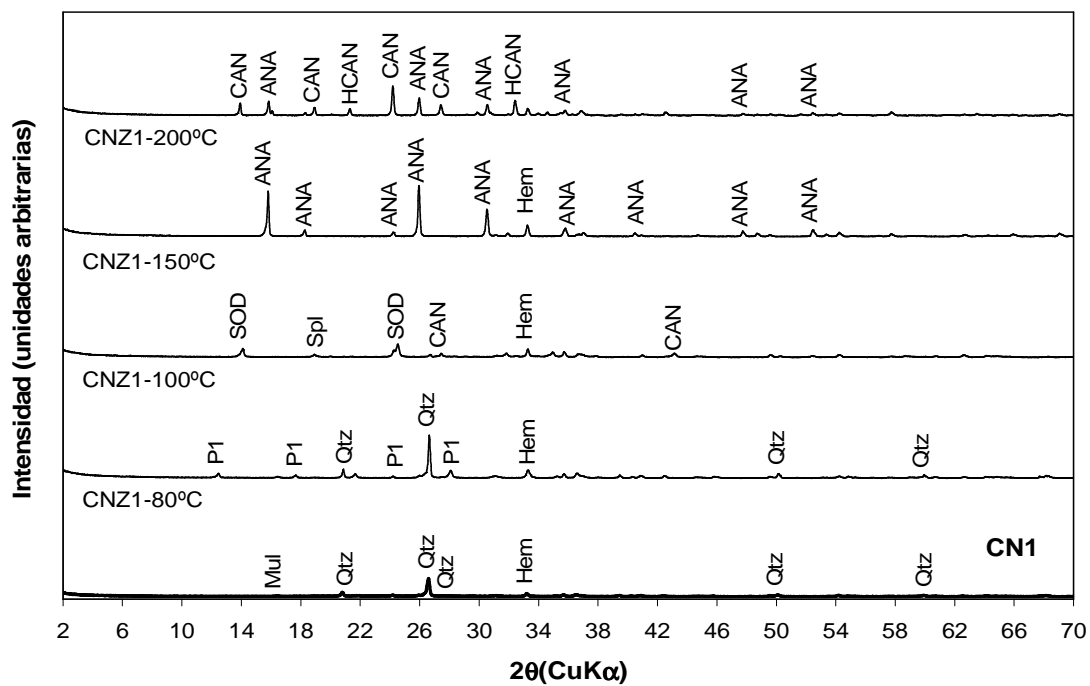


Figura 25. Perfiles DRX de productos sintetizados a 80, 100, 150 y 200°C a partir de CN1

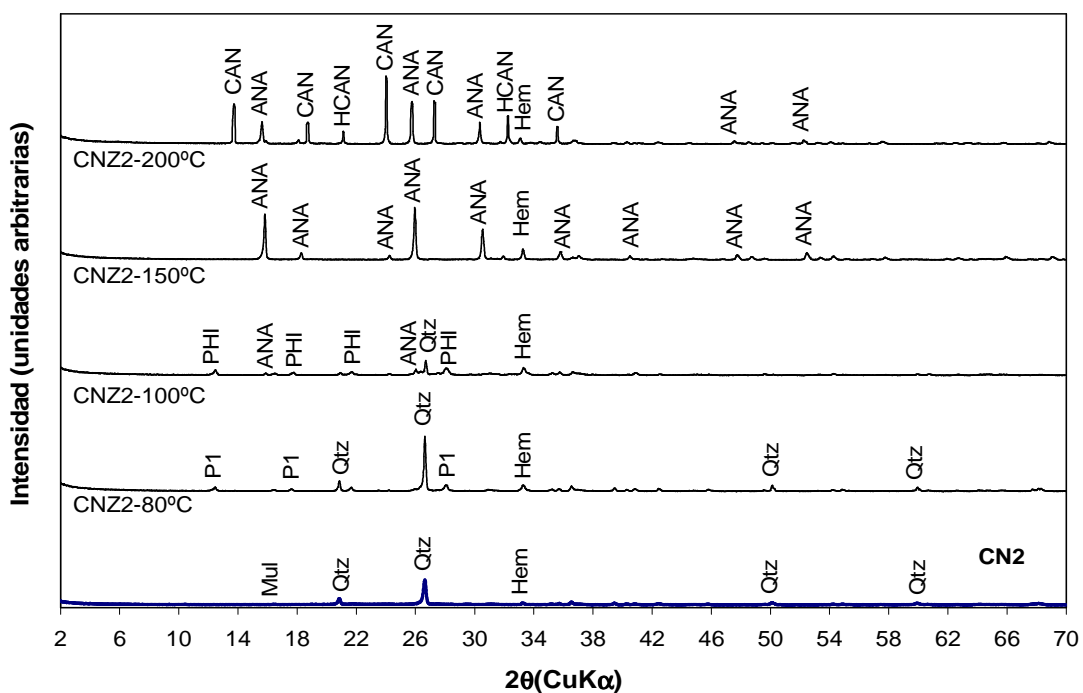


Figura 26. DRX de productos sintetizados a 80, 100, 150 y 200°C a partir de CN2

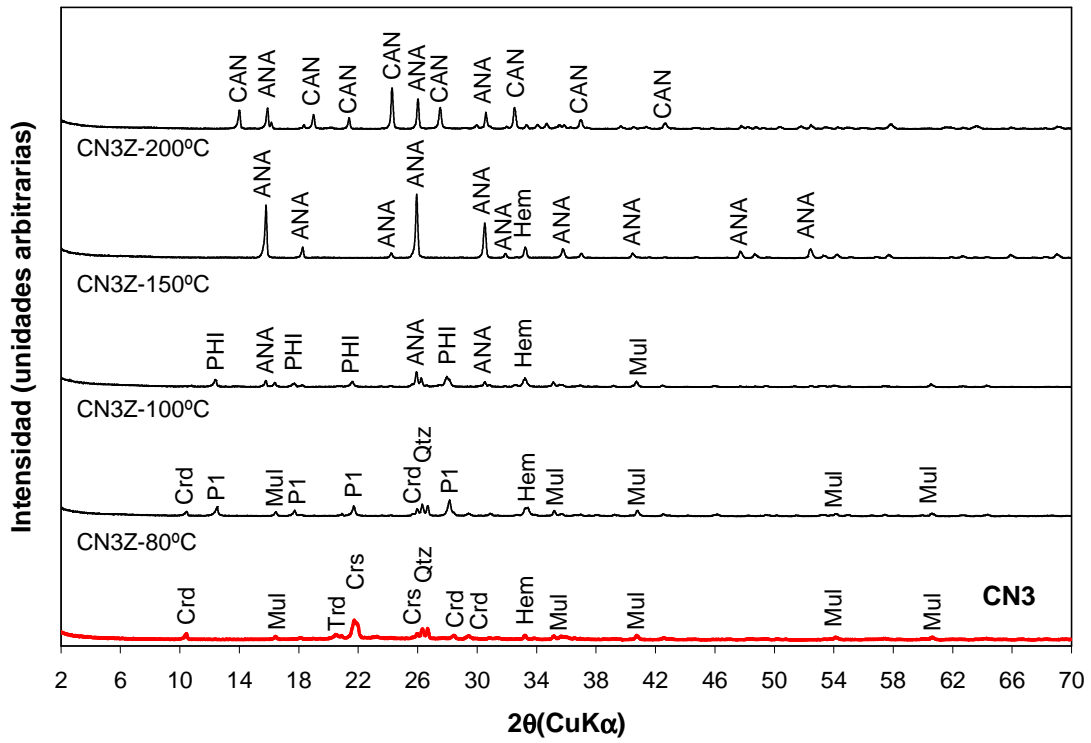


Figura 27. DRX de productos sintetizados a 80, 100, 150 y 200°C a partir de CN3

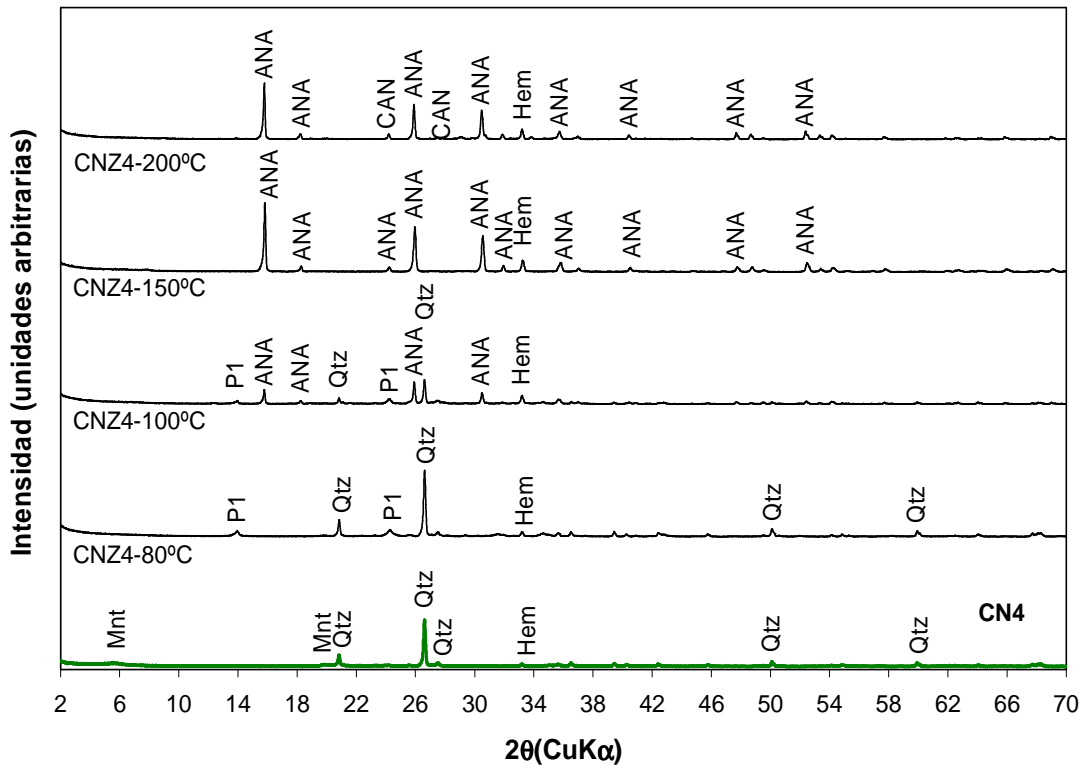


Figura 28. DRX de productos sintetizados a 80, 100, 150 y 200°C a partir de CN4

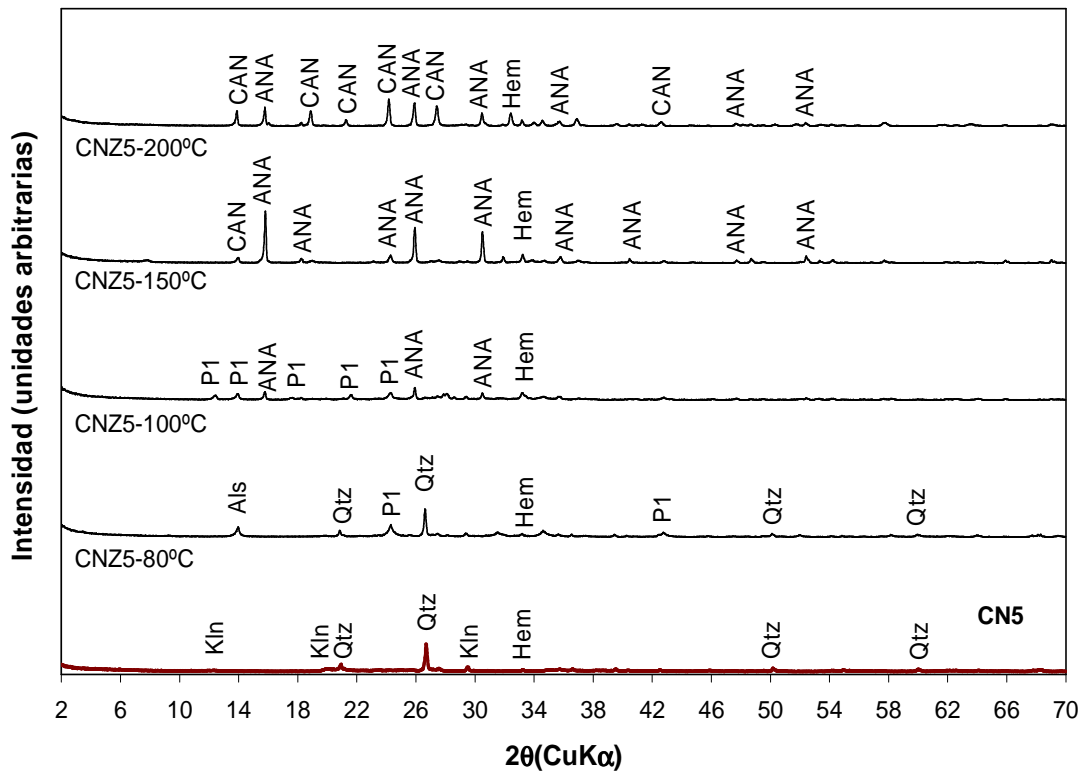


Figura 29. Perfiles DRX de productos sintetizados a 80,100,150 y 200°C a partir de CN5

4.2.3. Efectos del Tiempo.

Tanto la temperatura como el tiempo de síntesis influyen especialmente en el tipo de zeolita formada y en el crecimiento de los cristales. Para observar las variaciones de los productos al utilizar diferentes tiempos de calentamiento; la reacción alcalina se realizó a una temperatura de 200°C utilizando 12 y 24 horas como tiempos de activación.

En las Figuras 30-34 se muestran los perfiles de difracción de los productos obtenidos a partir de los cinco clinker naturales al variar el tiempo de calentamiento; en la parte inferior de las gráficas se presenta el perfil de difracción del material de partida y en la parte superior el difractograma de los productos.

Tabla 14. Productos obtenidos al variar la temperatura

CLINKER	NaOH (M)	REACCIÓN HIDROTERMAL		FASES ZEOLITICAS	OTRAS FASES
		T (°C)	t (horas)		
CN1	3	80	24	Zeolita P1	Cuarzo, Mullita, Hematita, Espinela, Silicato de Mg
		100	24	Sodalita Cancrinita	Cuarzo, Espinela, Hematita
		150	24	Analcima	Hematita, Hercinita, Oxido de Mg
		200	24	Analcima Cancrinita Hidroxicancrinita	Trona, Egirina, Hematita,
CN2	3	80	24	Zeolita P1	Cuarzo, Mullita, Hematita, Silicato de Mg
		100	24	Filipsita Analcima	Cuarzo, Hematita, Espinela, Mullita
		150	24	Analcima	Hematita, Hercinita, Oxido de Mg
		200	24	Analcima Cancrinita Sodalita Hidroxicancrinita	Trona
CN3	3	80	24	Zeolita P1	Indialita, Mullita, Cuarzo, Hematita
		100	24	Filipsita Analcima	Cuarzo, Hematita, Mullita,
		150	24	Analcima	
		200	24	Analcima Cancrinita	
CN4	3	80	24		Cuarzo, Hematita, Aluminosilicato de Na
		100	24	Analcima Zeolita P1	Microlina, Hematita, Cuarzo
		150	24	Analcima	Hematita
		200	24	Analcima Cancrinita	
CN5	3	80	24		Cuarzo, Hematita, Rutilo, Calcita, Aluminosilicato Na
		100	24	Analcima Zeolita P1	Hematita, Cuarzo, Aluminosilicato de Na
		150	24	Analcima Cancrinita Hidrosodalita	Hematita, Oxido de Sodio
		200	24	Analcima Cancrinita	Hematita

Los patrones de difracción obtenidos para los productos sintetizados a partir del clinker naturales CN3, CN4 y CN5 (Figuras 32-34) con un tiempo de calentamiento de 12 horas presentan las mismas fases cristalinas que los obtenidos a 24 horas pero con intensidades más altas, es decir, posiblemente en estos materiales se logro una mayor cristalización de las fases estudiadas: *analcima* ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})$) y *cancrinita* ($\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}(\text{H}_{0.88}(\text{CO}_3)_{1.44})(\text{H}_2\text{O})_2$).

En la Figura 30, correspondiente a los perfiles de difracción de los productos a partir del clinker natural CN1 se observa que a 200°C y a un tiempo de calentamiento de 24 horas se produce la formación de dos productos *analcima* y *cancrinita* en cantidades similares, lo que no sucede para el calentamiento a 12 horas donde se obtiene mayoritariamente *analcima*.

Un comportamiento similar se presenta en los productos alcanzados a partir del clinker natural CN2 (Figura 31); donde a 24 horas de calentamiento se obtiene una mezcla de *analcima*, *cancrinita* e *hidroxilcancrinita* ($\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{OH})_{1.4}(\text{CO}_3)_{0.3}(\text{H}_2\text{O})_{6.35}$) y a 12 horas se logra la formación de *analcima* con reflexiones muy intensas que muestran alta cristalinidad y posiblemente un alto porcentaje del producto de interés, además de una fase zeolítica libre de otras fases tipo aluminosilicato.

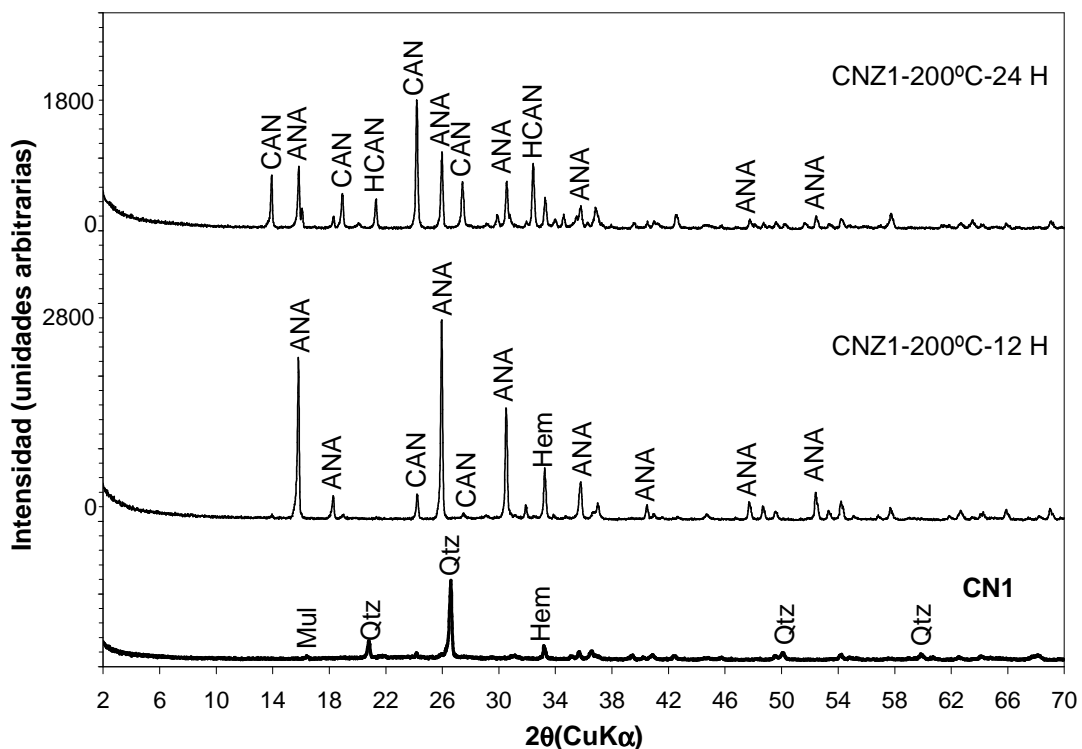


Figura 30. Perfiles DRX de los productos a 200°C (12 y 24H) a partir de CN1

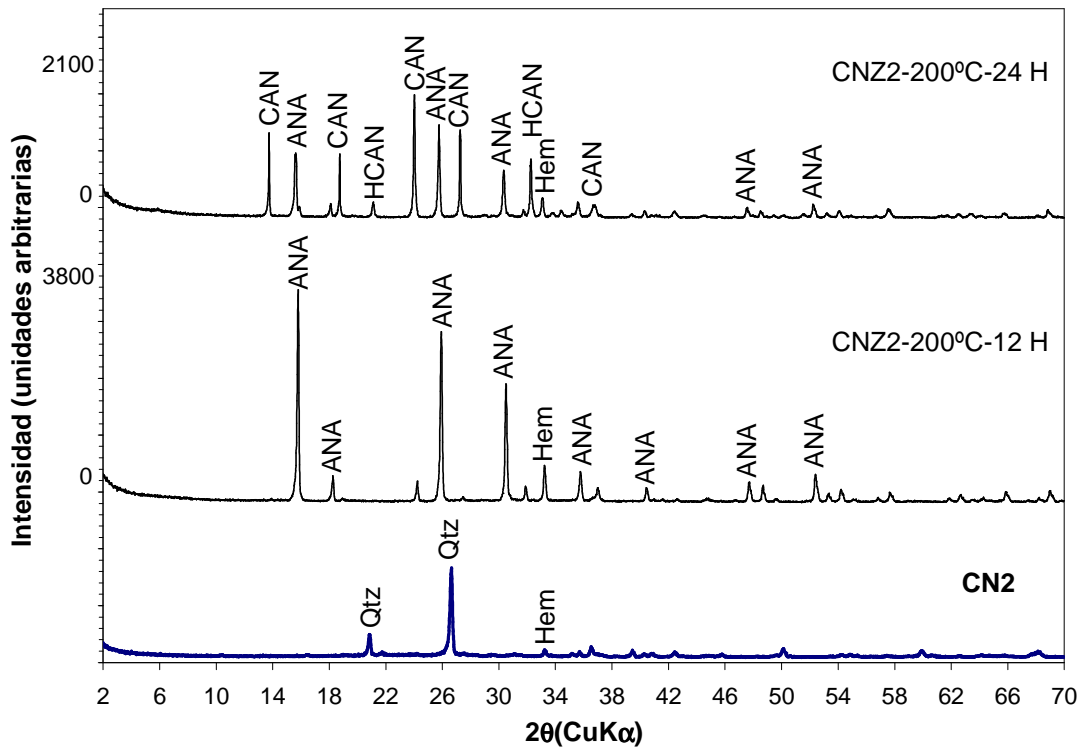


Figura 31. Perfiles DRX de los productos a 200°C (12 y 24H) a partir de CN2

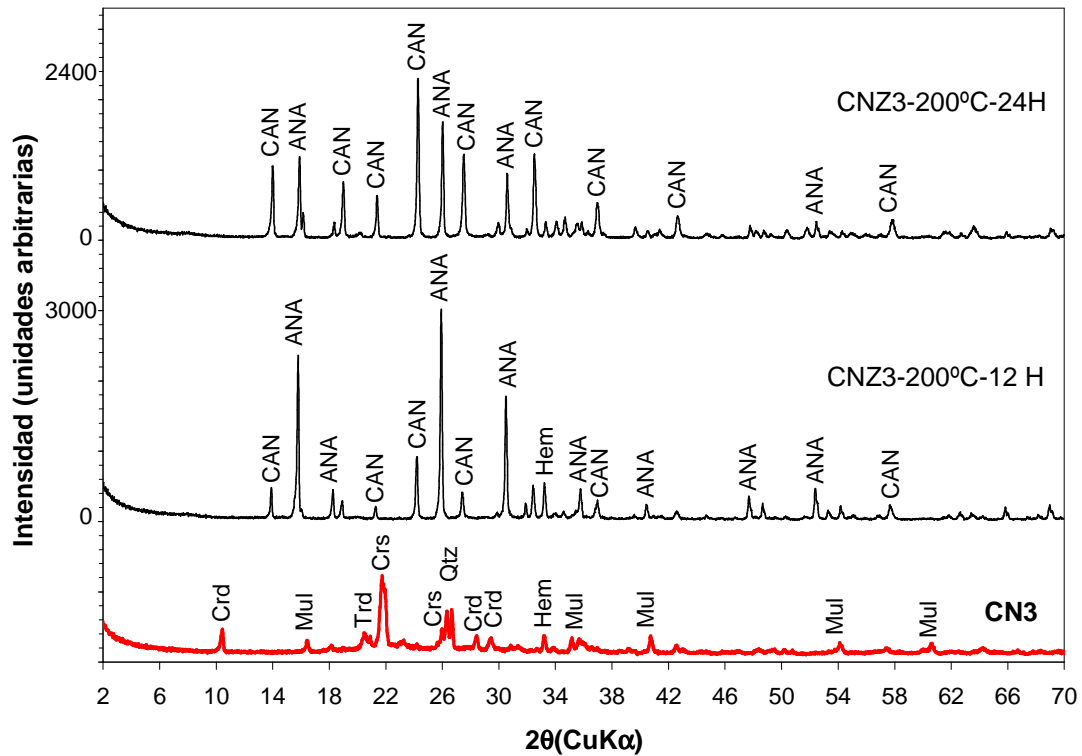


Figura 32. Perfiles DRX de los productos a 200°C (12 y 24H) a partir de CN3

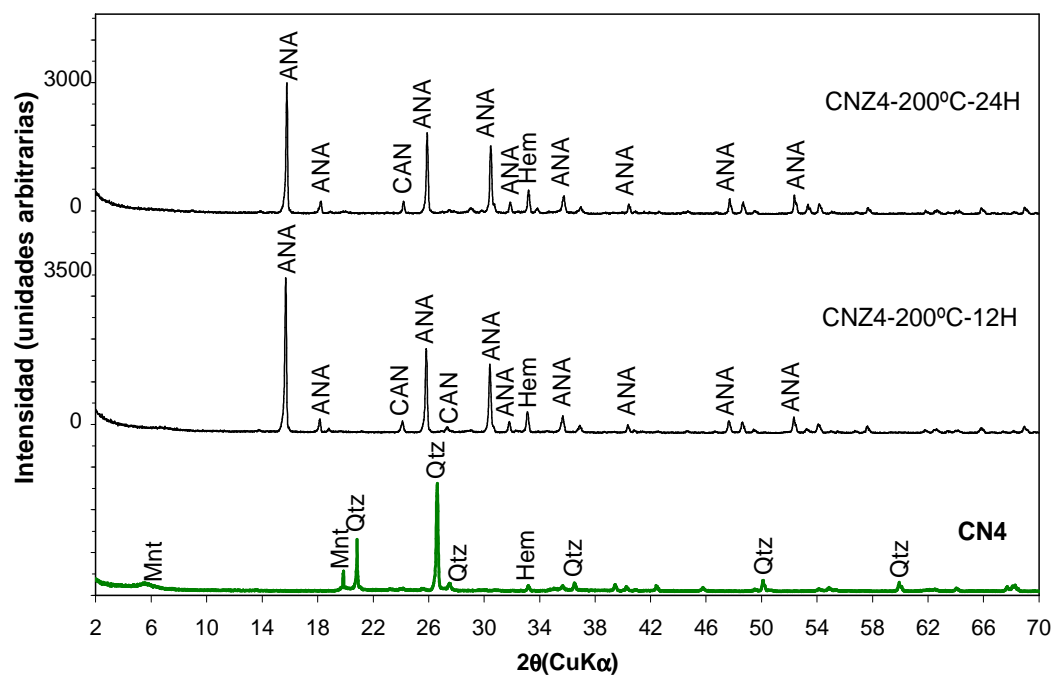


Figura 33. Perfiles DRX de los productos a 200°C (12 y 24H) a partir de CN4

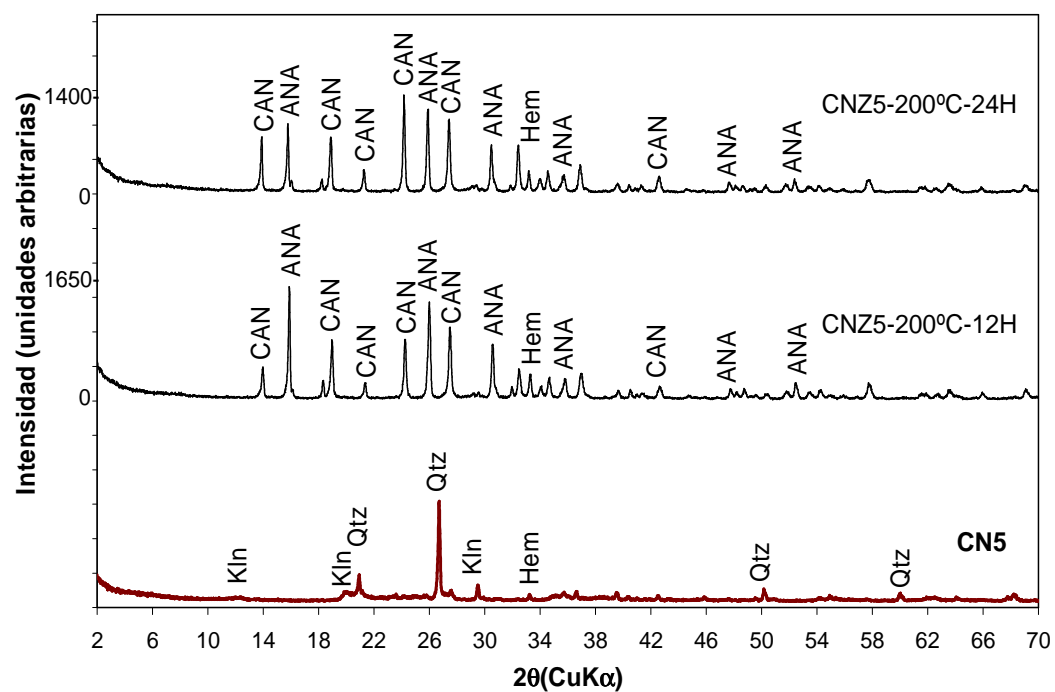


Figura 34. Perfiles DRX de los productos a 200°C (12 y 24H) a partir de CN5

4.2.4 Análisis Cuantitativo de los Productos Sintetizados utilizando el Método de Rietveld

El análisis cuantitativo por el método de Rietveld se realizó para determinar la cantidad obtenida de cada una de los productos y en especial del material zeolítico de interés, además, para expresar características estructurales como: sistema cristalino, grupo espacial y constantes de celda.¹⁸

- **Análisis cuantitativo de los productos a 150°C durante 24 horas, (NaOH 3M, 8mL/g)**

En la Tabla 15 se muestran los mejores modelos estructurales utilizados para refinar los perfiles de las fases encontradas en los productos de reacción. 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 15. Datos cristalográficos de los modelos del refinamiento de productos a 150°C-24 H

	ICSD	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)	ρ (g/cm ³)	Z
ANA	34877	Ortorrómbico	Ibca	13,7252 (8)	13,725 (1)	13,725 (1)	90	90	90	2585,5 (4)	2,245 (1)	16
CAN	39920	Hexagonal	P6 ₃	12,687 (2)	12,687 (2)	5,163 (2)	90	90	120	719,5 (3)	2,358 (2)	1
Hem	64599	Trigonal	R-3c	5,0285 (7)	5,0285 (7)	13,736 (2)	90	90	120	300,79	5,29	6
Hc	74612	Cúbico	Fd-3m	8,1280 (2)	8,1280 (2)	8,1280 (2)	90	90	90	536,98 (2)	4,3	8
HSOD	20630	Ortorrómbico	P 222	8,984 (1)	8,949 (2)	8,941 (2)	90	90	90	718,9 (3)	2,223 (1)	1
Oxido Na	89061	Cúbico	Fd-3m	8,0575 (4)	8,0575 (4)	8,0575 (4)	90	90	90	523,13 (5)	3,731 (1)	8
Oxido Mg	16933	Hexagonal	P6 ₃ /mmc	5,577 (1)	5,577 (1)	22,76 (1)	90	90	120	612,9 (4)	3,206 (3)	1

- Refinamiento de los productos a partir de CN1

Durante el refinamiento por el método de Rietveld (Tabla 16) se variaron un total de 47 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 en el refinamiento de las fases cristalográficas fueron: R_{WP} = 21,57% y R_p = 13,58%

los cuales reflejan que la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón son buenos, R_B (entre 4.87 y 13.39) el cual señala que los modelos escogidos son acertados en cuanto a grupo espacial, parámetros de red y posición de los átomos. Por otro parte, el ajuste de bondad que se obtiene después del refinamiento con los valores anteriormente descritos es de 1,99, lo cual indica una buena confiabilidad del ajuste.

Adicionalmente, las fracciones en peso calculadas para cada una de las fases expresan que el producto obtenido después de llevar a cabo la síntesis utilizando una temperatura de 150°C durante 24 horas a partir del clinker natural CN1 posee un contenido de *analcima* ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})$) de (36,1%), pero existen otras fases secundarias tales como *óxido de magnesio* ($\text{Mg}_{0.7}\text{Fe}_{0.23}\text{Al}_{1.97}\text{O}_4$) (6,9 %), *hematita* (Fe_2O_3) (4,7%) y *hercinita* ($(\text{Fe}_{0.8}\text{O}_8\text{Al}_{0.192})(\text{Al}_{1.808}\text{Fe}_{0.192})\text{O}_4$) (1,6%).

En la Tabla.16 se muestran los datos cristalográficos y el análisis cuantitativo de las fases halladas en el refinamiento. El difractograma obtenido experimentalmente y el calculado por el Método de Rietveld se muestran en el Anexo A.

Tabla 16. Datos resultantes del refinamiento de CNZ1-150°C-24H

		ANALCIMA	(Mg) OXIDO	HEMATITA	HERCINITA	
ICSD		34877	89061	64599	74612	
Variables Refinadas		47				
CNZ1 (150°C, 24 HORAS, NaOH 3M)	a (Å)	13,7252 (8)	8,0575 (4)	5,0278 (1)	8,1280 (2)	
	b (Å)	13,725 (1)	8,0575 (4)	5,0278 (1)	8,1280 (2)	
	c (Å)	13,725 (1)	8,0575 (4)	13,725 (1)	8,1280 (2)	
	α (°)	90	90	90	90	
	β (°)	90	90	90	90	
	γ (°)	90	90	120	90	
	V (Å ³)	2585,5 (4)	523,13 (5)	300,47 (3)	536,98 (2)	
	ρ (g/cm ³)	2,245 (1)	3,731 (1)	5,295 (1)	4,3	
	FWM	U	0,14 (1)	0	0,815783	0
		V	-0,074 (8)	0	-0,673 (3)	0
		W	0,028 (1)	0,45 (3)	0,157679	0,044 (5)
	RB (%)		4,87	12,68	8,5	13,39
	RP (%)		13,58			
	RWP (%)		21,57			
Ajuste de bondad (GOF)		1,99				
% DRX (Cuantitativo)*		36,1	6,9	4,7	1,6	
*Amorfo (%):		50,7				

- Refinamiento de los productos a partir de CN2

En el refinamiento de los productos de reacción a partir del clinker natural CN2 se variaron un total de 39 parámetros. Los valores residuales obtenidos en el refinamiento de las fases cristalográficas fueron: $R_{WP}= 20,1\%$ y $R_P= 9,89\%$ los cuales reflejan que la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón son buenos, R_B (entre 5,78 y 14,98). Por otro parte, el ajuste de bondad es de 2,13. Adicionalmente, el análisis cuantitativo indica que a una temperatura de 150°C durante 24 horas se produce un contenido de *analcima* de (38,1%), *óxido de magnesio* (8,2 %), y *hercinita* (1,0%) y persiste hematita del material de partida (2,5%).

En la Tabla 17 se muestran los datos cristalográficos y el análisis cuantitativo de las fases halladas en el refinamiento. El difractograma obtenido experimentalmente y el calculado en el refinamiento por el Método de Rietveld se muestran en el Anexo B.

Tabla 17. Datos resultantes del refinamiento de CNZ2-150°C-24H

		ANALCIMA	(Mg) OXIDO	HEMATITA	HERCINITA	
ICSD		34877	89061	64599	74612	
Variables Refinadas		39				
CNZ2 (150°C, 24 HORAS, NaOH 3N)	a (Å)	13734	8,0583 (4)	5,0284 (3)	8,1404 (3)	
	b (Å)	13748	8,0583 (4)	5,0284 (3)	8,1404 (3)	
	c (Å)	13729	8,0583 (4)	13,717 (2)	8,1404 (3)	
	α (°)	90	90	90	90	
	β (°)	90	90	90	90	
	γ (°)	90	90	120	90	
	V (Å ³)	2592,24	523,27 (59)	300,38 (6)	539,43 (3)	
	ρ (g/cm ³)	2,239	3,730 (19)	5,297 (2)	4,28	
	FWHM	U	0,15 (1)	0	1,14 (2)	0
		V	-0,079 (6)	0	1,02 (2)	0
		W	0,0291 (9)	0,62 (3)	0,25 (4)	0,035 (6)
	RB (%)		5,78	11,48	13,68	14,98
	RP (%)		9,89			
	RWP (%)		20,1			
Ajuste de bondad (GOF)		2,13				
% DRX (Cuantitativo)*		38,1	8,2	2,5	1	
*Amorfo (%):		50,3				

- Refinamiento de los productos sintetizados a partir de CN3

En el refinamiento por el método de Rietveld (Tabla 18) para el producto obtenido a partir de CN3 se variaron 33 parámetros. Los valores residuales obtenidos fueron: $R_{WP}= 23,65\%$, $R_p = 11,13\%$ y R_B de 10.24 el cual señala que el modelo escogido. Adicionalmente, el valor de ajuste de bondad es de 2.51. En este caso, se logro sintetizar 72.2% de producto zeolítico *analcima*; este resultado es favorable ya que el producto obtenido esta libre de fases cristalinas secundarias, es decir se obtiene un material mas puro en cuanto al material de interés. Igualmente, la cantidad de material amorfo del material de partida disminuyó 50.8%.

Las variaciones entre los valores de las constantes de celda del modelo de la analcima y los valores obtenidos después del refinamiento se relacionan a continuación: *a* varió en 0,0116, *b* en 0,008 y *c* en 0,021; α , β , y γ no se modificaron. Estas diferencias corroboran que el modelo fue escogido correctamente.

En la Tabla 18 se muestran los datos cristalográficos y el análisis cuantitativo de las fases halladas en el refinamiento.

Tabla 18. Datos resultantes del refinamiento de CNZ3-150°C-24H

CNZ3 (150°C, 24 HORAS, NaOH 3N)		ANALCIMA	
	ICSD	34877	
	Variables Refinadas	33	
	a (Å)	13,7368 (9)	
	b (Å)	13,733 (1)	
	c (Å)	13,746	
	α (°)	90	
	β (°)	90	
	γ (°)	90	
	V (Å ³)	2591,9 (3)	
	ρ (g/cm ³)	2,239 (1)	
	FWHM	U	0,147 (9)
		V	0,051(5)
		W	0,0249 (7)
	RB (%)	10,24	
	RP (%)	11,13	
	RWP (%)	23,6	
	Ajuste de bondad (GOF)	2,51	
% DRX (Cuantitativo)*	72,2		
*Amorfo (%):	27,8		

En la Figura 35 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. El perfil del refinamiento muestra claramente picos de alta intensidad y cristalinidad para la *analcima*.

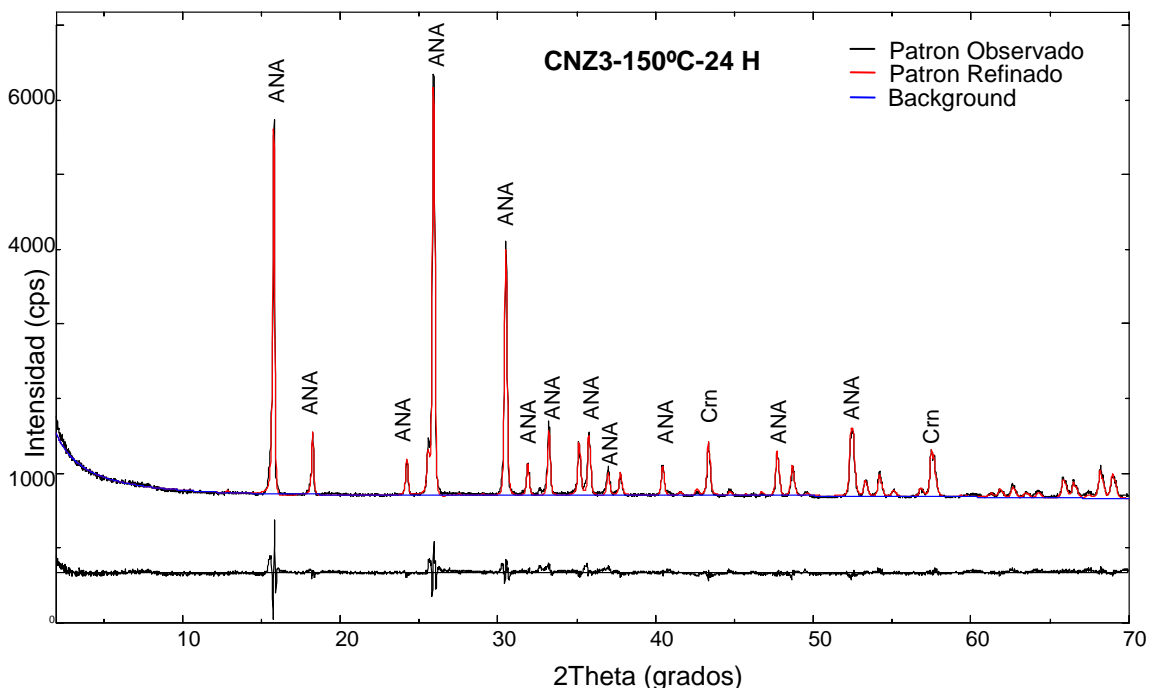


Figura 35. Difractograma refinado para CNZ3-150°C-24H

○ Refinamiento de los productos sintetizados a partir de CN4

En el refinamiento por el método de Rietveld (Tabla 19) para el producto a partir de CN4 se variaron un total de 47 parámetros. Los valores residuales obtenidos fueron: R_{WP} = 23,7% y R_p = 13,6%, R_B de 8,34 y 14,64 para la *analcima* y la *hematita* respectivamente. El valor de ajuste de bondad es de 2,58.

En el producto se encontraron dos fases cristalinas: *analcima* (33,4%) y *hematita* (3,3%), además de una alta proporción de material amorfo (63,3%). Las variaciones de las constantes de celda para la *analcima* fueron: a varió en 0,0073, b en 0,003, c en 0,0033, α , β , y γ no variaron.

En la Tabla 19 se muestran los datos cristalográficos y el análisis cuantitativo de las fases halladas en el refinamiento. En la Figura 36 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. El perfil del refinamiento muestra un buen ajuste entre el perfil calculado y el experimental

Tabla 19. Datos resultantes del refinamiento de CN4-150°C-24H

		ANALCIMA	HEMATITA	
		ICSD	34877	64599
Variables Refinadas		47		
CNZ4 (150°C, 24 HORAS, NaOH 3N)	a (Å)	13,7325 (6)	5,0294 (1)	
	b (Å)	13,728 (1)	5,0294 (1)	
	c (Å)	13,7217 (8)	13,728 (1)	
	α (°)	90	90	
	β (°)	90	90	
	γ (°)	90	120	
	V (Å ³)	3586,7 (3)	300,73 (2)	
	ρ (g/cm ³)	2244	5,291 (1)	
	FWMH	U	0,101 (7)	0,035 (4)
		V	-0,049 (4)	0
W		0,0181 (6)	0,01	
RB (%)		8,34	14,64	
RP (%)		13,6		
RWP (%)		23,7		
Ajuste de bondad (GOF)		2,58		
% DRX (Cuantitativo)*		33,4	3,3	
*Amorfo (%):		63,3		

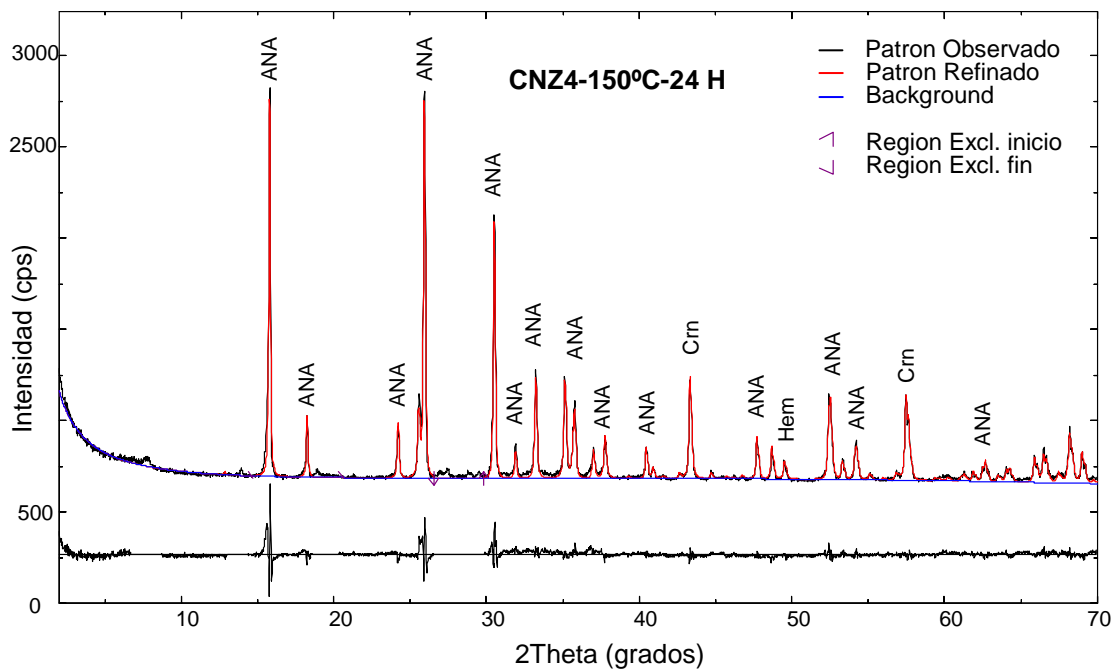


Figura 36. Difractograma refinado para CNZ4-150°C-24H

o Refinamiento de los productos sintetizados a partir de CN5

En el refinamiento por el método de Rietveld (Tabla 20) para el producto obtenido a partir de CN5 se variaron un total de 36 parámetros. Los valores residuales obtenidos fueron: $R_{WP}=23.97\%$ y $R_p=14,08\%$, $R_B(7,5 - 17,8)$. Adicionalmente, el valor de ajuste de bondad es de 2,3. En el análisis cuantitativo del producto de reacción se encontró en mayor proporción *analcima* (33,6%), adicionalmente, se encontraron otras fases zeolíticas en menor medida como *cancrinita* (16,9%) y *hidrosodalita* ($Na_8(Si_6Al_6O_{24})(OH)_2(H_2O)_2$) (5,8%) y trazas de *hematita* (2,0%) y *óxido de sodio* ($Na_2Al_2O_3$) (1,1%). En este caso la presencia de otras fases tipo aluminosilicato no es pertinente debido a que la *cancrinita* y la *hidrosodalita* son zeolitas con tamaño de poro muy pequeño y por consiguiente con menor aplicación industrial.²¹

En la Tabla 20 se muestran los datos cristalográficos y el análisis cuantitativo de las fases halladas en el refinamiento. El difractograma experimental y el calculado se muestran en el Anexo C.

Tabla 20. Datos resultantes del refinamiento de CNZ5-150°C-24H

		ANALCIMA	CANCRINITA	HIDRO-SODALITA	HEMATITA	ÓXIDO (Na)	
ICSD		34877	39920	20630	64599	16933	
Variables refinadas		36					
CNZ5 (150°C, 24 HORAS, NaOH 3N)	a (Å)	13,729	12,687 (2)	8,984 (1)	5,0312 (3)	5,577 (1)	
	b (Å)	13,73	12,687 (2)	8,949 (2)	5,0312 (3)	5,577 (1)	
	c (Å)	13,738	5,163 (2)	8,941 (2)	13,753 (3)	22,76 (1)	
	α (°)	90	90	90	90	90	
	β (°)	90	90	90	90	90	
	γ (°)	90	120	90	120	120	
	V (Å ³)	2589,64	719,5 (3)	718,9 (3)	301,48 (6)	612,9 (4)	
	ρ (g/cm ³)	2,241	2,358 (2)	2,223 (1)	5,277 (2)	3,206 (3)	
	FWM	U	0,0999	0	0	0	0
		V	-0,057 (1)	0	0	0	0
		W	0,0288 (5)	0,34 (1)	0,011 (1)	0,032 (3)	0,050851
	RB (%)		7,5	17,8	15,97	10,43	15,32
	RP (%)		14,08				
	RWP (%)		23,97				
Ajuste de bondad (GOF)		2,13					
% DRX (Cuantitativo)*		33,6	16,9	5,8	2	1,1	
*Amorfo (%):		40,6					

- **Análisis Cuantitativo de los productos a 200°C durante 24 horas, (NaOH 3M, 8mL/g)**

En la Tabla 21 se muestran los mejores modelos estructurales utilizados para refinar los perfiles de las fases encontradas en los productos de reacción.

Tabla 21. Datos cristalográficos de los modelos del refinamiento de productos a 200°C-24 H

	ICSD	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)	ρ g/cm ³	Z
Aeg	10219	Monoclínico	C2/c	9.677 (1)	8.829 (1)	5.298 (1)	90	107.33 (1)	90	432.1	3.55	4
Aeg	10220	Monoclínico	C2/c	9.699(1)	8.855 (1)	5.307 (1)	90	107.32 (1)	90	435.12	3.53	4
ANA	34877	Ortorrómico	lbca	13.7252 (8)	13.725 (1)	13.725 (1)	90	90	90	2585.5 (4)	2.245 (1)	16
Cal	40115	Trigonal	R-3 c	4.978 (3)	4.978 (3)	17.462 (8)	90	90	120	374.74	2.66	6
CAN	410523	Hexagonal	P6 ₃	12.713 (1)	12.713 (1)	5.186 (1)	90	90	120	725.87	2.32	1
CAN	9317	Hexagonal	P6 ₃	12.75(2)	12.75 (2)	5.14 (3)	90	90	120	723.63	2.27	1
CAN	28521	Hexagonal	P6 ₃	12.72 (2)	12.72 (2)	5.19(1)	90	90	120	727.23	2.38	1
CAN	391090	Hexagonal	P6 ₃	12.725 (2)	12.725 (2)	5.177 (1)	90	90	120	725.98	2.32	1
CAN	39920	Hexagonal	P6 ₃	12,687 (2)	12,687 (2)	5,163 (2)	90	90	120	719,5 (3)	2,358 (2)	1
Hem	64599	Trigonal	R-3c	5,0285 (7)	5,0285 (7)	13,736 (2)	90	90	120	300.79	5.29	6
Hem	81248	Trigonal	R-3 c	5.035(5)	5.0355 (5)	13.747 1 (7)	90	90	120	901.88	5.27	6
HCAN	40668	Trigonal	P3	12.74 (3)	12.74 (3)	5.182 (2)	90	90	120	728.4	2.4	1
HSOD	20630	Ortorrómico	P222	8,984 (1)	8,949 (2)	8,941 (2)	90	90	90	718,9 (3)	2,223 (1)	1
SOD	36050	Cúbico	P-43n	8.890(1)	8.890 (1)	8.890 (1)	90	90	90	702.6	2.29	1
Tm	62200	Monoclínico	C2/c	20.4218 (9)	3.4913 (2)	10.332 (6)	90	106.45 (4)	90	706.54	2.12	4

- Refinamiento de los productos a partir de CN1

Durante el refinamiento por el método de Rietveld (Tabla 22) se variaron un total de 63 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 en el refinamiento de las fases cristalográficas fueron: $R_{WP} = 21,68\%$ y $R_P = 16,21\%$

los cuales reflejan que la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón son buenos, R_B (entre 7,45 y 13,27) el cual señala que los modelos escogidos son acertados en cuanto a grupo espacial, parámetros de red y posición de los átomos. Por otro parte, el ajuste de bondad que se obtiene después del refinamiento con los valores anteriormente descritos es de 2,49, lo cual indica una buena confiabilidad del ajuste.

Adicionalmente, las fracciones en peso calculadas para cada una de las fases expresan un contenido de *analcima* de (22,8%), *cancrinita* (16,7%), pero existen otras fases secundarias tales como *trona* (13%), *egirina* ($\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$) (9,4%), *hidroxilcancrinita* (4,8%) y *hematita* (4,5%).

En la Tabla 22 se muestran los datos cristalográficos y el análisis cuantitativo de las fases halladas en el refinamiento. El difractograma obtenido experimentalmente y el calculado en el refinamiento por el Método de Rietveld se muestran en el Anexo D.

Tabla 22. Datos resultantes del refinamiento de CNZ1-200°C-24H

		ANALCIMA	CANCRINITA	TRONA	EGIRINA	HIDROXIL-CANCRINITA	HEMATITA	
ICSD		34877	410523	62200	10219	40668	64599	
Variables Refinadas		63						
CNZ1 (200°C, 24 HORAS, NaOH 3N)	a (Å)	13,752 (1)	12,7609 (1)	20,41 (1)	9,678 (1)	12,7623 (2)	5,0292 (1)	
	b (Å)	13,728 (1)	12,7609 (1)	3,496 (1)	8,819 (1)	12,7623 (2)	5,0292 (1)	
	c (Å)	13,737 (2)	5,1920 (2)	10,339 (4)	5,3017(8)	5,249 (1)	13,724 (1)	
	α (°)	90	90	90	90	90	90	
	β (°)	90	90	106,43 (4)	107,41 (1)	90	90	
	γ (°)	90	120	90	90	120	120	
	V (Å ³)	2593,8 (5)	732,23 (3)	708,0 (2)	431,7 (1)	740,5 (1)	300,63 (2)	
	ρ (g/cm ³)	2,238 (1)	2,285	2,120 (3)	3,554 (2)	2,333 (1)	5,292 (1)	
	FWM	U	0,127 (1)	0,096 (6)	0	0	0	0
		V	-0,09 (1)	0	0	0	0	0
		W	0,026 (19)	0,0069 (3)	0,037 (1)	0,051 (2)	0,0108 (4)	0,0176 (8)
	RB (%)		7,45	13,27	8,48	12,88	14,33	5,39
	RP (%)		16,21					
	RWP (%)		21,68					
Ajuste de bondad (GOF)		2,49						
% DRX (Cuantitativo)*		22,8	16,7	13	9,4	4,8	4,5	
*Amorfo (%):		28,8						

○ **Refinamiento de los productos a partir de CN2**

En el refinamiento de los productos de reacción a partir del clinker natural CN2 se variaron un total de 63 parámetros. Los valores residuales obtenidos en el refinamiento de las fases cristalográficas fueron: $R_{WP}= 21,075$ y $R_p= 13,91\%$ los cuales reflejan que la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón son buenos, R_B (entre 8,4 y 18,38). Por otro parte, el ajuste de bondad es de 2,27.

Las fracciones en peso calculadas para cada una de las fases sintetizadas a partir del clinker natural CN2 expresan un contenido de *canocrinita* (40,2%), *analcima* (13,5%), *trona* ($Na_3H(CO_3)_2(H_2O)_2$) (9,1 %), *sodalita* (1,8%) e *hidroxilcanocrinita* (0,6%).

En la Tabla 23 se muestran los datos cristalográficos y el análisis cuantitativo de las fases obtenidas en el refinamiento. El difractograma obtenido experimentalmente y el calculado en el refinamiento por el Método de Rietveld se muestran en el Anexo E.

Tabla 23. Datos resultantes del refinamiento de CNZ2-200°C-24H

		CANCRINITA	ANALCIMA	TRONA	CANCRINITA	SODALITA	HIDROXIL-CANCRINITA	
ICSD		410523	34877	62200	9317	36050	40668	
Variables Refinadas		63						
CNZ2 (200°C, 24 HORAS, NaOH 3N)	a (Å)	12,7485 (7)	13,737 (5)	20,413 (2)	12,7354 (4)	8,9741 (2)	12,7646 (2)	
	b (Å)	12,7485 (7)	13,736 (5)	3,4956 (3)	12,7354 (4)	8,9741 (2)	12,7646 (2)	
	c (Å)	5,1951 (5)	13,762 (1)	10,327 (1)	5,1786 (5)	8,9741 (2)	5,211 (1)	
	α (°)	90	90	90	90	90	90	
	β (°)	90	90	106,375 (8)	90	90	90	
	γ (°)	120	90	90	120	90	120	
	V (Å ³)	731,2 (1)	2596,7 (1)	707,0 (1)	727,40 (8)	722,74 (3)	735,4 (2)	
	ρ (g/cm ³)	2,288 (1)	2,235 (2)	2,123 (1)	2,247	2,21	2,349 (1)	
	F _{WHM}	U	0	0,112 (2)	0	0	0	0
		V	0	-0,07 (1)	0	0	0	0
W		0,02479 (9)	0,025 (1)	0,0149 (8)	0,014 (1)	0,014 (2)	0,0237 (9)	
RB (%)		8,4	12,3	18,38	10,82	12,4	12,63	
RP (%)		13,91						
RWP (%)		21,07						
Ajuste de bondad (GOF)		2,27						
% DRX (Cuantitativo)*		31,7	13,5	9,1	8,5	1,8	0,6	
*Amorfo (%):		34,8						

o Refinamiento de los productos a partir de CN3

En el refinamiento por el método de Rietveld (Tabla 24) para el producto obtenido se variaron 58 parámetros. Los valores residuales obtenidos fueron: $R_{WP} = 21,35\%$ y $R_P = 12,39\%$, R_B entre (8,08-11,65) el cual señala que el modelo escogido es acertado. El valor de ajuste de bondad es de 2.55. En este caso, el producto de síntesis presenta una cantidad de *analcima* de 32,5 % y de *cancrinita* de 40,2%; el cual no es un resultado favorable ya que se presenta una mezcla de dos aluminosilicatos con un porcentaje superior de *cancrinita*, a pesar de que el contenido de *analcima* es de los mayores reportados en los productos sintetizados a 200°C. Después de realizada la reacción hidrotermal la proporción de material amorfo disminuyó un 50,1%.

La variación de de las constantes se relacionan a continuación: para la analcima *a* varió en 0,0138, *b* en 0,013, *c* en 0,017; para la cancrinita *a* y *b* variaron en 0,0517 y *c* en 0,0188, comprobando que lo modelos fueron escogidos correctamente.

En la Tabla 24 se muestran los datos cristalográficos y el análisis cuantitativo de las fases halladas en el refinamiento.

Tabla 24. Datos resultantes del refinamiento de CNZ3-200°C-24H

		ANALCIMA	CANCRINITA	CANCRINITA	
CNZ3 (200°C, 24 HORAS, NaOH 3N)	ICSD	34877	391090	28521	
	Variables Refinadas	58			
	a (Å)	13,739 (2)	12,7767 (3)	12,7527 (2)	
	b (Å)	13,738 (6)	12,7767 (3)	12,7527 (2)	
	c (Å)	13,742 (6)	5,1958 (3)	5,1828 (5)	
	α (°)	90	90	90	
	β (°)	90	90	90	
	γ (°)	90	120	120	
	V (Å ³)	2594,0 (1)	734,55 (5)	729,97 (7)	
	ρ (g/cm ³)	2,238 (3)	2,287	2,275	
	FWM	U	0,022 (1)	0,034 (1)	0,070 (4)
		V	0,002 (7)	0	0
		W	0,015 (1)	0,024 (1)	0,0033 (2)
	RB (%)		8,08	11,65	4,79
	RP (%)		12,39		
	RWP (%)		21,35		
	Ajuste de bondad (GOF)		2,55		
% DRX (Cuantitativo)*		32,5	22,9	17,3	
*Amorfo (%):		27,3			

En la Figura 37 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. El perfil del refinamiento muestra un buen ajuste entre el perfil calculado y el experimental.

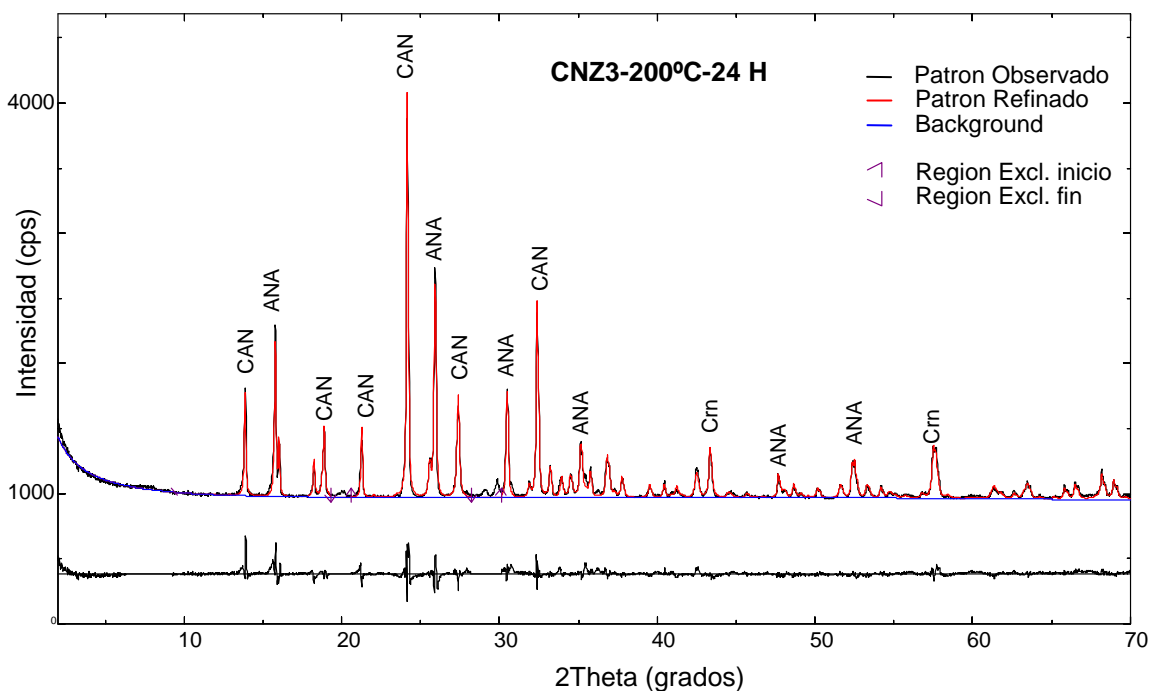


Figura 37. Difractograma refinado para CNZ3-200°C-24H

○ Refinamiento de los productos a partir de CN4

En el refinamiento por el método de Rietveld (Tabla 25) para el producto obtenido se variaron un total de 42 parámetros. Los valores residuales obtenidos fueron: $R_{WP} = 23,54\%$ y $R_P = 13,31\%$, R_B con valores entre 7,64 y 15,44. El valor de ajuste de bondad es de 2,39.

El análisis cuantitativo del producto reacción reportó en mayor proporción *analcima* (40,8%), y en menor cantidad otras fases cristalinas tales como *egirina* (9,5%), *canrcrinita* (8,2%), *hematita* (1,8%) y *calcita* ($CaCO_3$) (0,5%). La cantidad de material amorfo encontrado en el clinker de partida (46,4 %) disminuyó a 39,3% en el producto, es decir un 15,3%.

En este caso, la variación de las constantes de celda para los productos se relacionan a continuación: para la *analcima* a varió en 0,0078, b en 0,001 y c en 0,003, para la *egirina* a varió en 0,032, b en 0,017, c en 0,005 y para la *canrcrinita* a y b variaron en 0,062 y c en 0,0167, en todos los casos α , β , y γ no se modificaron.

En la Tabla 25 se muestran los datos cristalográficos y el análisis cuantitativo de las fases halladas en el refinamiento. En la Figura 38 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 25. Datos resultantes del refinamiento de CNZ4-200°C-24H

		ANALCIMA	EGIRINA	CANCRINITA	HEMATITA	CALCITA	
ICSD		34877	10220	39920	64599	40115	
Variables Refinadas		42					
CNZ4 (200°C, 24 HORAS, NaOH 3N)	a (Å)	13,733 (2)	9,667 (2)	12,7495 (6)	5,0283 (3)	5,149 (5)	
	b (Å)	13,726 (2)	8,838 (2)	12,7495 (6)	5,0283 (3)	5,149 (5)	
	c (Å)	13,728 (1)	5,302 (1)	5,1797 (6)	13,741 (2)	16,92 (2)	
	α (°)	90	90	90	90	90	
	β (°)	90	107,32 (2)	90	90	90	
	γ (°)	90	90	120	120	120	
	V (Å ³)	2587,9 (6)	432,5 (2)	729,1 (1)	300,88 (6)	388,6 (7)	
	ρ (g/cm ³)	2,243 (1)	3,547 (3)	2,326 (1)	5,288 (2)	2,566 (8)	
	FWMHM	U	0,003 (7)	0	0	0	0
		V	0,011 (4)	0	0	0	0
W		0,0148 (6)	0,012 (1)	0,030 (1)	0,025 (2)	0,1814 (2)	
RB (%)		7,64	17,3	12,54	15,44	12,92	
RP (%)		13,31					
RWP (%)		23,54					
Ajuste de bondad (GOF)		2,39					
% DRX (Cuantitativo)*		40,8	9,5	8,2	1,8	0,5	
*Amorfo (%):		39,3					

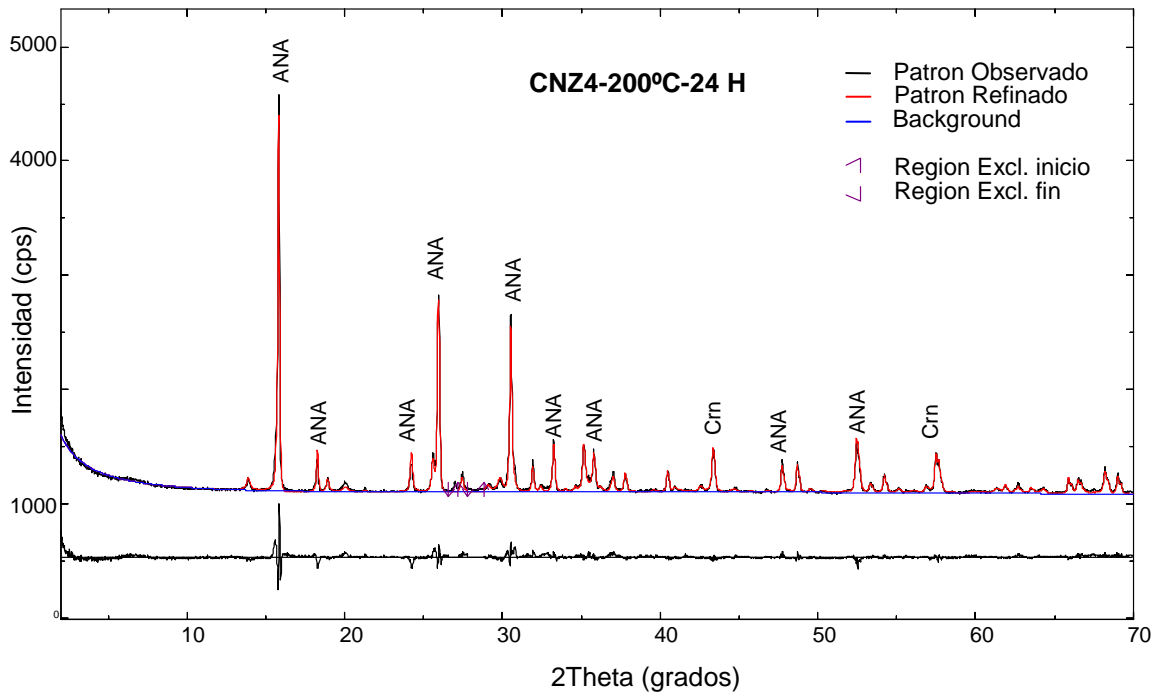


Figura 38. Difractograma refinado para CNZ4-200°C-24H

○ Refinamiento de los productos a partir de CN5

En el refinamiento por el método de Rietveld (Tabla 26) se variaron un total de 42 parámetros. Los valores residuales obtenidos fueron: $R_{WP}= 21,99\%$ y $R_P= 14,78\%$, R_B (8,47–11,65). Adicionalmente, el valor de ajuste de bondad fue de 2,54.

En el producto se encontraron dos fases tipo aluminosilicato: *analcima* y *cancrinita*, en este caso la cantidad de *cancrinita* (41,9%) sobrepasa la cantidad de la *analcima* de interés (23,45%) lo cual no es conveniente ya que la *cancrinita* posee un tamaño de poro muy pequeño (~1.9Å). Adicionalmente, el óxido de hierro (*hematita*) encontrado en el clinker natural CN5 persiste en el producto con un porcentaje de 1,6%.

En la Tabla 26 se muestran los datos cristalográficos y el análisis cuantitativo de las fases halladas en el refinamiento. El difractograma obtenido experimentalmente y el calculado en el refinamiento por el Método de Rietveld se muestran en el Anexo F.

Tabla 26. Datos resultantes del refinamiento de CNZ5-200°C-24H

		ANALCIMA	CANCRINITA	HEMATITA	
ICSD		34877	39920	81248	
Variables Refinadas		42			
CNZ5 (200°C, 24 HORAS, NaOH 3N)	a (Å)	13,7577 (9)	12,7426 (1)	5,0317 (2)	
	b (Å)	13,722 (1)	12,7426 (1)	5,0317 (2)	
	c (Å)	13,736 (1)	5,1850 (1)	13,745 (2)	
	α (°)	90	90	90	
	β (°)	90	90	90	
	γ (°)	90	120	120	
	V (Å ³)	2593,3 (3)	729,12 (3)	301,39 (5)	
	ρ (g/cm ³)	2,238 (1)	2,327	5,279 (1)	
	FWHM	U	0,027 (1)	0,30 (2)	0
		V	-0,028 (7)	-0,09 (1)	0
		W	0,020 (1)	0,026 (1)	0,019 (1)
	RB (%)		8,47	11,65	11,21
	RP (%)		14,78		
	RWP (%)		21,99		
	Ajuste de bondad (GOF)		2,54		
% DRX (Cuantitativo)*		23,4	41,9	1,6	
*Amorfos (%):		33,1			

A modo de conclusión, al realizar la síntesis con las condiciones experimentales nombradas anteriormente y una temperatura de 200°C durante de 24 horas, se obtuvieron mejores

resultados en cuanto a la cantidad de analcima formada cuando se realizó dicho proceso a partir de los clinker CN3 y CN4 lográndose un porcentaje de 32,5% y 40,8%, respectivamente. En la Tabla 27 se presenta el resumen de los productos sintetizados y sus respectivas cantidades. Como se observa, la mayor cantidad de *analcima* (72,2 %) se logró sintetizar a 150°C con un tiempo de calentamiento de 24 horas. Este producto se formó a partir del clinker CN3 el cual contenía la mayor cantidad de material amorfo (54.7%) y una relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3.0) entre las mas altas reportadas para los clinker estudiados. Además, utilizando otras condiciones se presentaron también altos porcentajes de *analcima*: 38,1% y 40,8% para el producto logrado a 150°C a partir del clinker CN2 (amorfo=31.8, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.9$) y a 200°C a partir del clinker CN4 (amorfo=46,4, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5$), respectivamente.

Tabla 27. Cantidad de productos tipo aluminosilicato

	PRODUCTO	ANALCIMA (%)	CANCRINITA (%)	H-SODALITA (%)	H-CANCRINITA (%)	SODALITA (%)
150°C 24 H	CNZ1	36,1				
	CNZ2	38,1				
	CNZ3	72,2				
	CNZ4	33,4				
	CNZ5	33,6	16,9	5,8		
200°C 24H	CNZ1	22,8	16,7		4,8	
	CNZ2	13,5	40,2		0,6	1,8
	CNZ3	32,5	40,2			
	CNZ4	40,8	8,2			
	CNZ5	23,4	41,9			

4.2.5 Análisis Termogravimétrico (TGA).

La estabilidad térmica de la *analcima* sintetizada se determinó a través de la pérdida de peso a 1000 °C en nitrógeno mediante análisis termogravimétrico. En la Figuras 39 y 40 se presentan las curvas de TGA (negro) y su primera derivada DTG (rojo) de los materiales con mayor cantidad de *analcima*; es decir, los sintetizados a partir de los clinker CN3 a una temperatura de 150°C y a partir de CN4 a una temperatura de 200 °C durante 24 horas.

Las curvas térmicas TGA de los productos ponen en manifiesto que las pérdidas de peso se producen generalmente en tres rangos de temperatura: 30-90°C, 90-340°C y 340-1000°C. La curva térmica (Figura 39) del producto de síntesis que contiene un 72,2 % de *analcima*, presenta tres picos bien definidos en valores de 60, 300 y 980 °C, con una pérdida de peso de 5,03% cerca de 300°C la cual indica la eliminación de agua ocluida en la estructura. Este pico

en 300°C coincide con el pico de mayor pérdida de peso característico de la analcima, reportado entre 270 y 360°C. Finalmente se obtuvo una pérdida total de peso de 10,05%.

La curva térmica (Figura 40) del producto que contiene 40,8 % de *analcima* y 8,2 % de *cancrinita* presenta igualmente tres pérdidas de peso en 90, 350 y 990°C. El pico ubicado cerca de 350°C muestra una pérdida de 4,14 % correspondiente a la deshidratación, y una pérdida de peso de 9,45% ubicada en 990°C consecuente del colapso de la estructura cristalina de la *analcima* y a su vez de la *cancrinita*. Después de completar el calentamiento hasta 1000°C se registro una pérdida de total de peso de 13,94%.

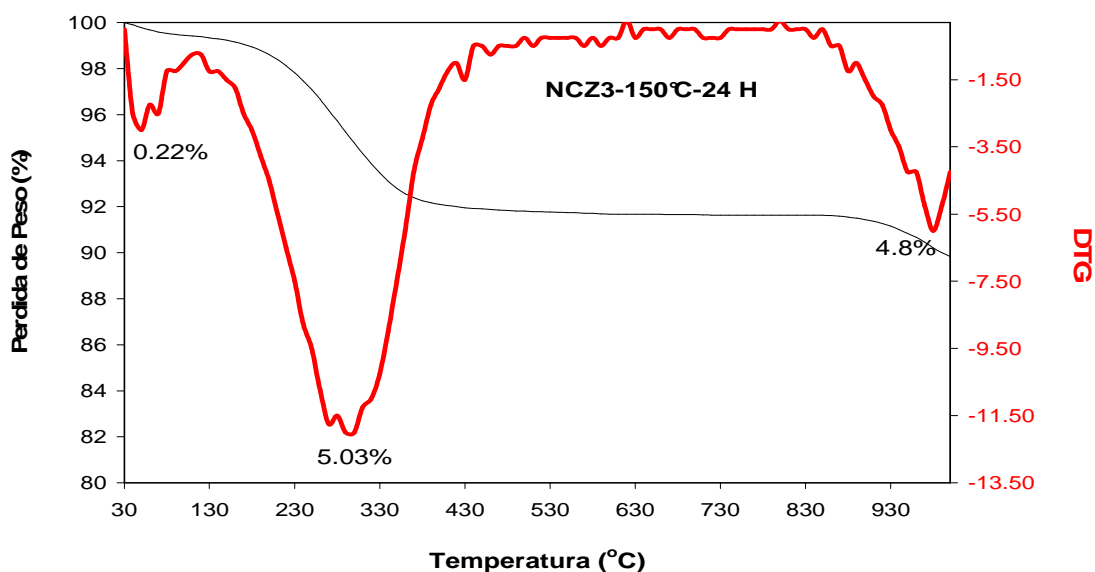


Figura 39. Curva TGA/DTG del producto NCZ3-150°C-24H

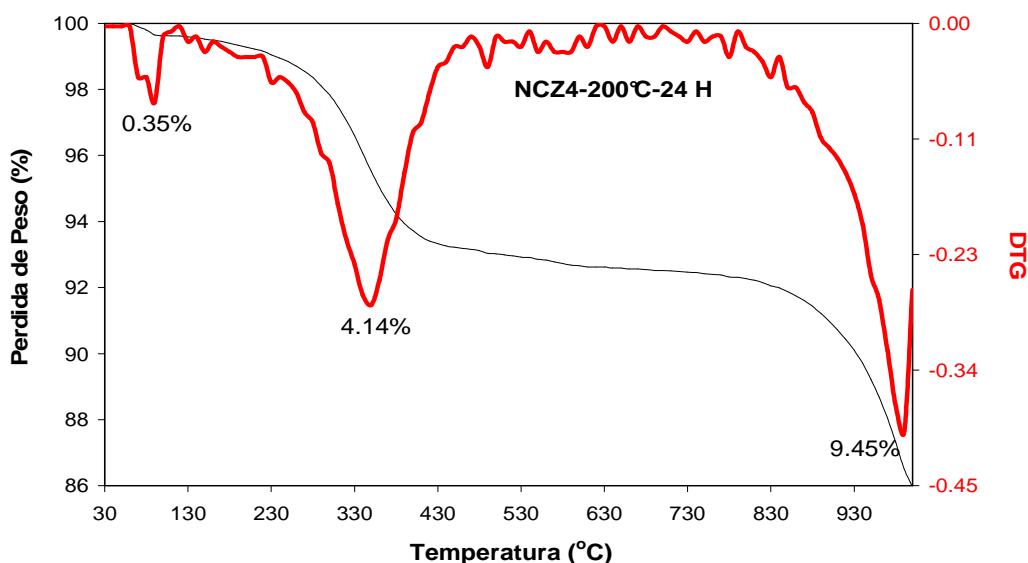


Figura 40. Curva TGA/DTG del producto NCZ4-200°C-24H

4.2.6 Análisis por Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier.

Los productos de síntesis fueron caracterizados adicionalmente por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier, con el fin de obtener información adicional sobre las fases formadas en el proceso de reacción. Los espectros infrarrojos se muestran en las Figuras (41-43).

Los espectro infrarrojos de la Figura 41 correspondiente al producto NCZ1 logrado al utilizar una temperatura de reacción de 100°C durante 24 horas evidencia la presencia de *sodalita*, presentando bandas características para dicha fase en: 978, 736, 669, 569, 462 y 432 cm^{-1}

El espectro infrarrojo de los productos NCZ2, NCZ3, NCZ4 y NCZ5 sintetizados en las mismas condiciones presentan una banda ancha en el rango de 1004-986 cm^{-1} la cual corresponde a la vibración tetraédrica TO_4 (T=Si o Al) de la *analcima*, otra banda en 700-702 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento simétrico del enlace T-O (T = Al o Si), además de una banda en 437 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones del enlace T-O. El sumario de vibraciones es reportado en la Tabla 28.

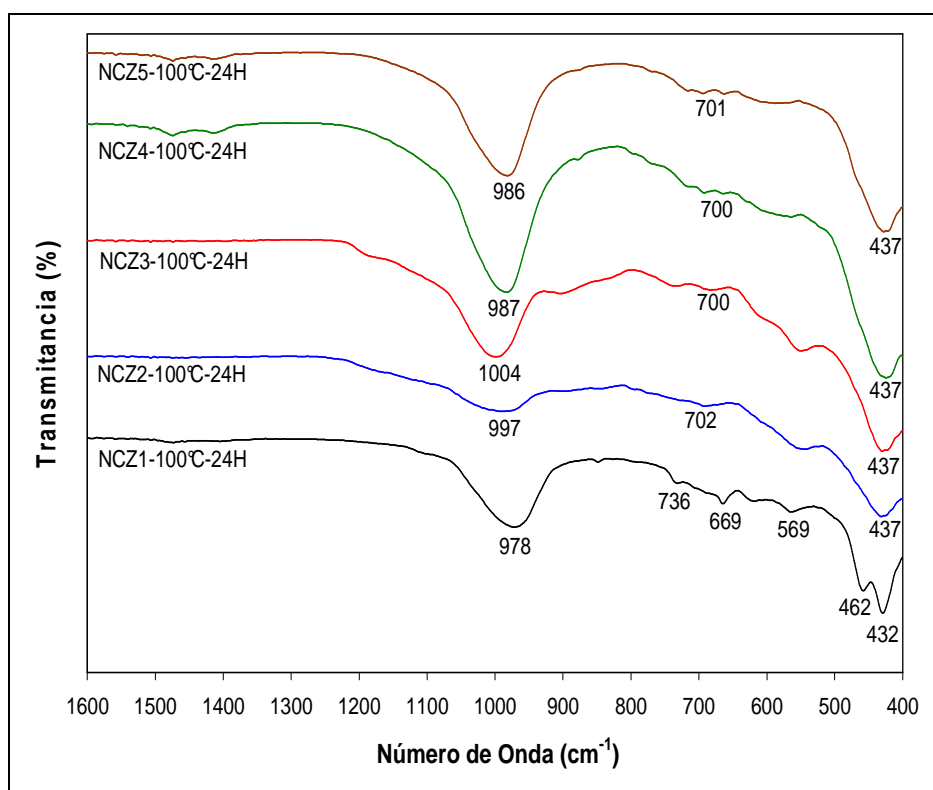


Figura 41. Espectro FT-IR de los productos a 100°C-24H

Los espectros infrarrojos (Figura 42) de los productos sintetizados a partir de los clinker naturales NC1, NC2, NC3 y NC4 a 150°C durante 24 horas presentan bandas características para la *analcima* ubicadas en 992-1002 cm^{-1} . El espectro infrarrojo del producto NCZ5 obtenido a las mismas condiciones presenta una banda intensa correspondiente a la tensión asimétrica de la estructura Si-O-Al de la *cancrinita*, además de bandas en 691, 634, 567 y 436 cm^{-1} correlacionadas en la Tabla 28.

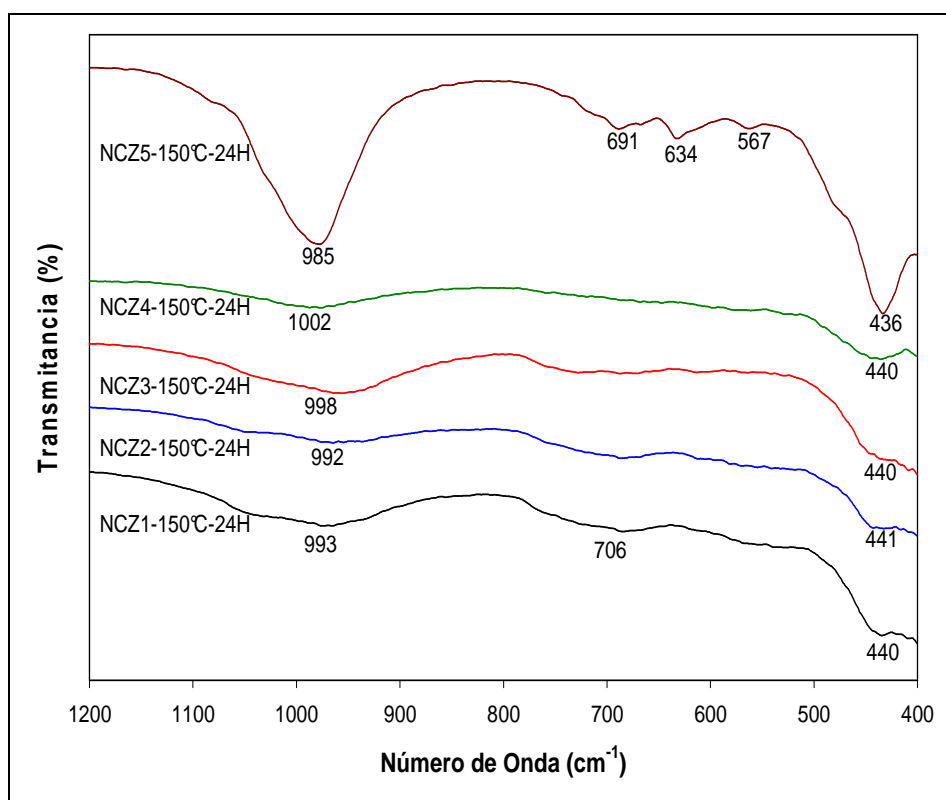


Figura 42. Espectro FT-IR de los productos a 150°C-24H

En la Figura 43 se presentan las diferencias en los espectros infrarrojos de los productos sintetizados al variar el tiempo de calentamiento utilizando una temperatura de 200°C. Como se observa los productos obtenidos en un tiempo de calentamiento de 12 horas presentan bandas muy anchas características de la *analcima*, a diferencia de los productos obtenidos a 24 horas los cuales poseen bandas más definidas debido a la presencia de mezclas de *analcima* y *cancrinita*.

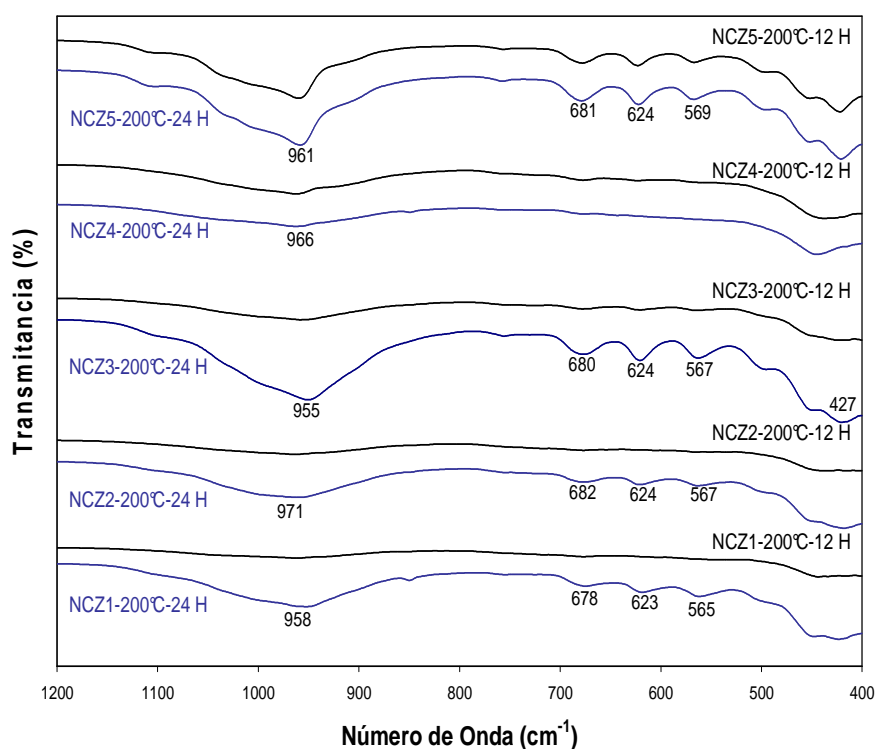


Figura 43. Espectro FT-IR de los productos a 200°C (24 y 12 H)

Tabla 28. Principales bandas de los espectros FTIR

	ESTIRAMIENTO ASIMETRICO ^a	ESTIRAMIENTO SIMETRICO ^a	DOBLE ANILLO ^b	FLEXION T-O ^c
ANALCIMA	980-1004	700-706		437-441
CANCRINITA	985-1000	634 , 691	567	436
SODALITA	978	736 , 669	569	432 y 462

^a ν_{Al-O} de la estructura Si-O-Al

^b Anillos paralelos de 4 o 6 miembros

^c Tetraedro SiO_4 o AlO_4

4.2.7 Análisis por Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido ²⁹Si y ²⁷Al.

En la Figura 44 se presentan los espectros de RMN ²⁹Si y ²⁷Al de los productos sintetizados a partir del clinker natural CN4 a diferentes condiciones. El espectro de RMN-MAS ²⁹Si del clinker natural CN4 (Figura 44a) consiste en una línea delgada en -107,3 ppm (correspondiente a un 27% de la señal total) y en una banda ancha centrada en -92 ppm. El pico mas intenso localizado en 107,3 ppm esta asignado a la alta polimerización de los sitios Q⁴ Si [Si(4Si)] y es atribuida al cuarzo.²³

El espectro de la Figura 44b posee igualmente la señal del cuarzo en 107,3 ppm la cual relaciona un 23% de la señal total. El espectro de la Figura 44c tiene líneas múltiples: en -107,3 ppm del Q^4 Si [Si(4Si)] del *cuarzo*, en -101,2, -96,2, -91,4 y 86.4 ppm que revelan la presencia de los sitios $Q^4(1Al)$, $Q^4(2Al)$, $Q^4(3Al)$ y $Q^4(4Al)$ respectivamente, características de la *analcima*.²⁴ En las Figuras 44d,e,f desaparece la señal de 107.3 ppm indicando la disolución total del cuarzo, en su lugar se presentan tres señales únicas correspondientes a la *analcima*; este resultado coincide con la fase zeolítica mayoritaria (*analcima*) encontrada con las demás técnicas analíticas.

El espectro de RMN-MAS ^{27}Al del clinker natural CN4 muestra una señal muy intensa en 1,4 ppm la cual corresponde al aluminio Al^{VI} tetracoordinado y dos señal pequeñas en 57,1 y 69,5 de los aluminios hexacoordinados (octaedral) Al^{IV}_a y Al^{IV}_b respectivamente. Basados en los desplazamientos químicos los sitios de Al^{IV}_a y Al^{IV}_b consisten en unidades $Q^3(3Si)$ y $Q^4(4Si)$. Los espectros de RMN-MAS ^{27}Al de las Figuras 44h-44l poseen una señal intensa en ~59 ppm la cual es asignada a los aluminios tetracoordinados.

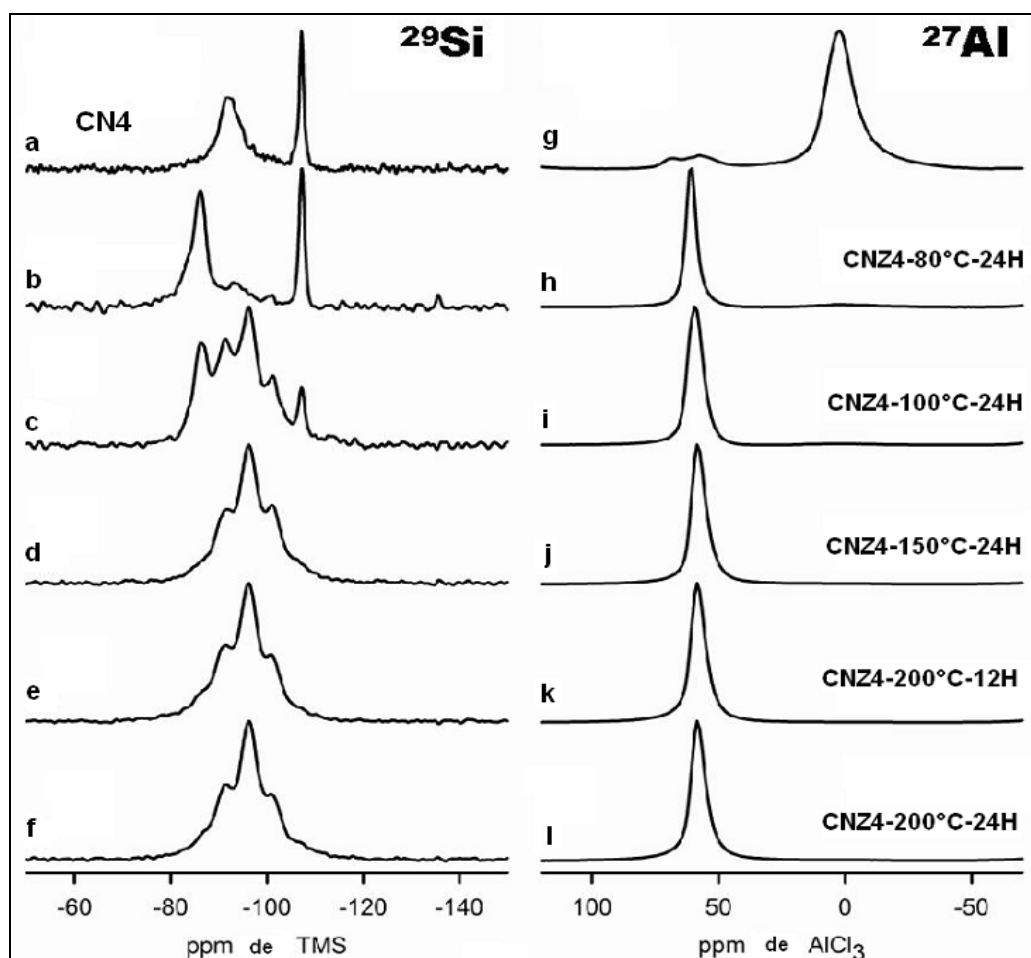


Figura 44. Espectro ^{29}Si y ^{27}Al de los productos a partir de CN4 a diferentes temperaturas

En la Tabla 29 se muestran los resultados de las asignaciones, desplazamientos químicos, FWHH (ancho total ala mitad de la altura) e intensidades de los grupos Qⁿ en la deconvolución de los espectros de RMN ²⁹Si de los productos.

Tabla 29. Resultados de ²⁹Si RMN para las unidades Qⁿ de los productos seleccionados

MATERIAL	ASIGNACION	DESPLAZAMIENTO QUIMICO ¹ (ppm)	FWHH ² (Hz)	INTENSIDAD ³ (%)	Si/Al
CNZ4-150°C-24H	Q4(4Al)	-87,6	455	12,3	2,0
	Q4(3Al)	-91,6	235	17,9	
	Q4(2Al)	-96,3	243,2	39,3	
	Q4(1Al)	-101,1	221,4	18,1	
	Q4(0Al)	-105,4	501,3	12,4	
CNZ4-200°C-12H	Q4(4Al)	-87,4	439,8	14,9	1,9
	Q4(3Al)	-91,7	235,6	19,4	
	Q4(2Al)	-96,3	234,8	39,5	
	Q4(1Al)	-101,1	234,9	19,3	
	Q4(0Al)	-106,6	375,1	6,9	
CNZ4-200°C-24H	Q4(4Al)	-88,3	510,5	15,5	1,9
	Q4(3Al)	-91,5	218,5	16,8	
	Q4(2Al)	-96,3	247	41,9	
	Q4(1Al)	-101,2	240,4	17,6	
	Q4(0Al)	-106,3	433,5	8,2	

La designación de las líneas de RMN para los grupos ⁿQ fue realizada considerando la estequiométrica y los datos cristalográficos de la *analcima*, la cual representa la fase principal de los productos sintetizados. La relación Si/Al de la *analcima* fue calculada en base a los datos de ²⁹Si MAS-RMN acorde a la ecuación (1) de Engelhardt and Michel²⁵. La deconvolución de los espectros revelan que estos picos tienen una intensidad relativa similar a la relación Si/Al de las muestras.

$$Si/Al = \sum_n I_n / (I_n + 0.75I_3 + 0.5I_2 + 0.25I_1) \quad \text{ecuacion 1}$$

En la Figura 45 se muestra la deconvolución espectral ²⁹Si RMN de la *analcima* obtenida a 200°C después de 24 horas; debido a la presencia de los grupos Q⁴ se realizaron cinco deconvoluciones Gaussianas.

La deconvolución del espectro indica que la estructura de la ANA contiene los sitios $Q^4(0Al)$, $Q^4(1Al)$, $Q^4(2Al)$, $Q^4(3Al)$ y $Q^4(4Al)$ en relación 8,2%, 17,6%, 41,9%, 16,8% y 15,5%, respectivamente, lo cual indica que el pico de intensidad mas alta corresponde al sitio $Q^4(2Al)$. Phillips and Kirkpatrick²⁶ han hecho estudio de espectros de ^{29}Si MAS-RMN para los sitios de la *analcima* con una relación Si/Al que entre (2,0-2,5); aunque los picos encontrados en este estudio se hallan en las mismas posiciones, la intensidad relativa varia de manera sustancial entre las muestras. Sin embargo, los datos de la Tabla 29 presentan una relación Si/Al entre 1,9-2,0, con picos en posición y altura relativamente similar.

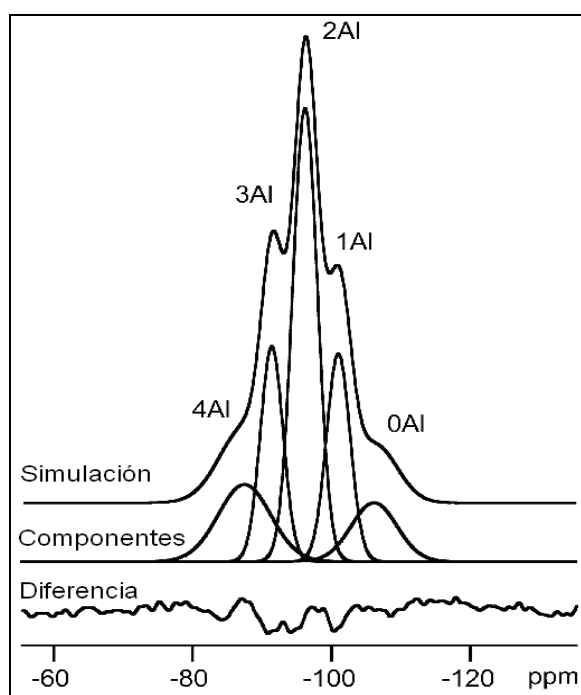


Figura 45. Deconvolución espectral de ^{29}Si RMN del producto CNZ4-200°C-24H.

4.2.8 Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las imágenes de SEM (Figura 46) revelan la morfología correspondiente a los productos sintéticos obtenidos a partir de los diferentes clinker naturales.

La morfología de la *analcima* (ANA) y fases asociadas a ésta, se describe a continuación. A 100°C, la activación del clinker natural (CN) produjo escasos granos redondeados de ANA

(imágenes no mostradas), presentándose, en cambio; agregados característicos del clinker original. Ríos and Williams (2008) describen la ocurrencia de diferentes morfologías correspondientes a cristales de zeolita Na-P1 y SOD luego de la activación del CN a esta temperatura. Sin embargo, los datos reportados por estos autores no revelan presencia de ANA. En este estudio, a estas condiciones experimentales, no se confirma la presencia de SOD la cual generalmente cristaliza junto con CAN.^{27,28}

Las Figuras (46 A,D,G,J,M) ilustran la ocurrencia de ANA luego de la activación alcalina del CN a 150°C durante 24 horas. La única fase zeolítica identificada fue la *analcima*, la cual se presenta en cristales de aspecto equidimensional exhibiendo morfología trapezoédrica y varían en tamaño de grano desde 10 hasta 50 μm .²⁹ La mayor parte de los cristales no presentan caras bien desarrolladas pero evidencian el hábito característico de la ANA y generalmente forman intercrecimientos. En algunos casos se observaron fenómenos de disolución de las caras cristalinas (Figura 46G)

Las Figuras (46 B-C,E-F,H-I,K-L,N-O) revelan que los productos sintetizados a partir de la activación alcalina del CN a 200°C se caracterizan por presentar una mezcla de ANA+CAN. La ANA exhibe una morfología isométrica trapezoédrica y un rango de tamaño de grano de 15-50 μm . La mayoría de cristales de ANA presentan caras cristalinas bien desarrolladas, aunque en algunos casos es evidente el desarrollo de intercrecimientos. La presencia de cristales de ANA de aspecto euédrico sugiere que esta fase zeolítica cristalizó como una fase en equilibrio bajo estas condiciones experimentales. Una morfología adicional corresponde a cristales de hábito euédrico a subédrico de aspecto prismático hexagonal que revela la presencia de CAN (Figuras 46 C, H, F, I). Esta fase zeolítica igualmente puede presentar un aspecto acicular y estar asociada a la morfología descrita anteriormente (Figura 46I).

Los análisis cuantitativos de la analcima por EDXS fueron llevados a cabo para todas las muestras sintetizadas con presencia de ANA. Los cristales de ANA presentan fracciones de Na/Al <1 (0,7-0,9), mientras que la fracción de Si/Al varía de 2,1 a 2,6. A partir de los resultados correspondientes a la fracción molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en los productos sintéticos aumenta a medida que el contenido de ANA se hace mayor. La muestra NC3 produjo la mayor cantidad de ANA, como fue mencionado anteriormente, debido a la mayor cantidad de fase amorfa presente en la materia prima utilizada en la síntesis, la cual se disuelve fácilmente en medios alcalinos. Esto puede explicarse como consecuencia de su mayor fracción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

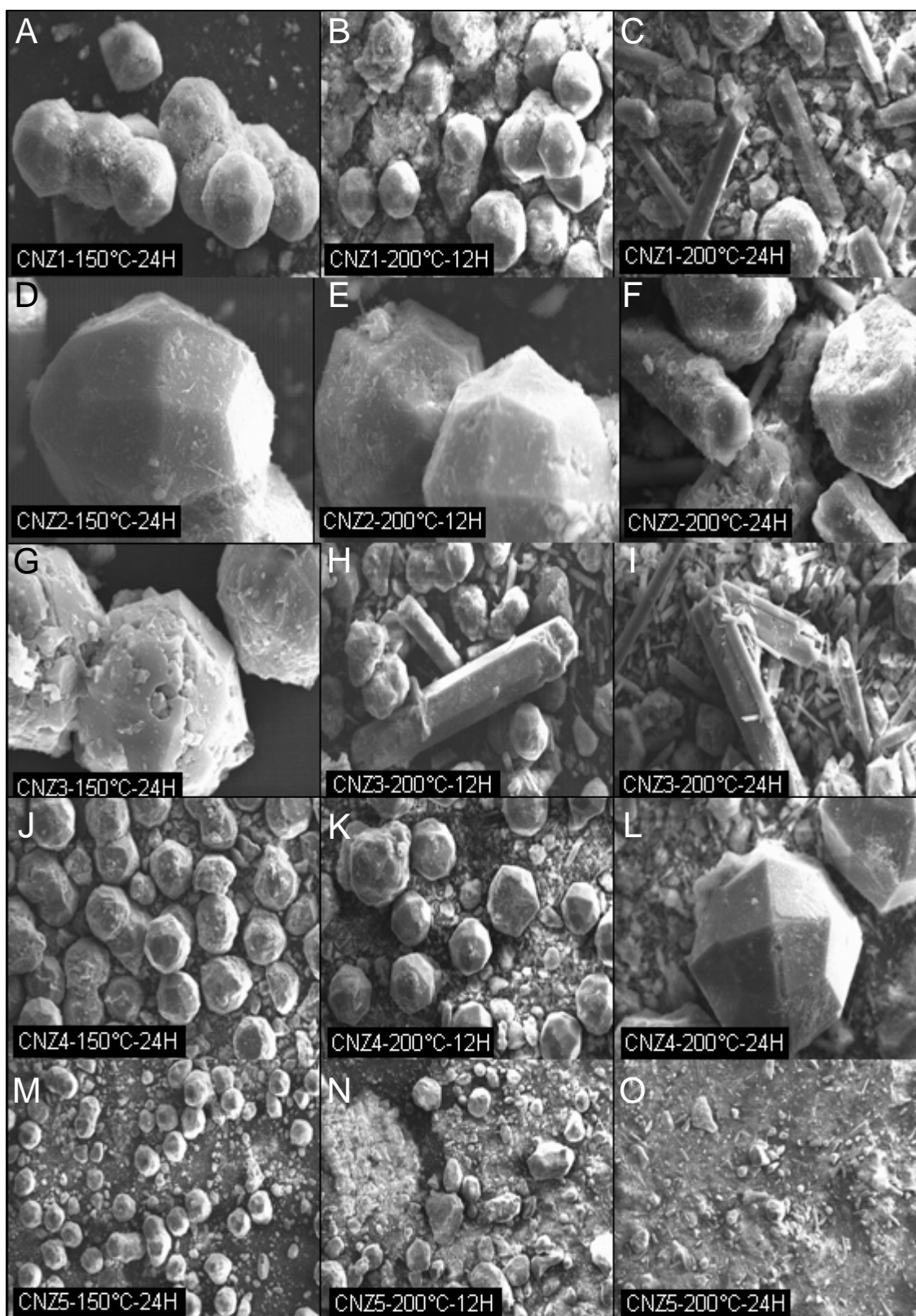


Figura 46. Imágenes de SEM de algunos productos sintetizados

4.3 SEGUIMIENTO DE LA REACCIÓN

Con el fin de investigar el mecanismo de cristalización de la *analcima* se tomaron muestras en diferentes intervalos de tiempo y temperatura durante el transcurso de la síntesis. Para relacionar la disolución del material de partida y la cristalización del producto se utilizó la reflexión de mayor intensidad para cada una de las fases. En la Figura 47 se presenta la transformación del material de partida y la formación de la *analcima* a medida que aumenta el tiempo y la temperatura de calentamiento.

Las intensidades de difracción de las fases cristalinas presentes en el clinker natural se reducen ligeramente a través de la etapa de calentamiento entre 25 y 150°C. No obstante, se observa una abrupta disminución de la intensidad de difracción de la *cordierita* entre 25 y 70°C. Además, ocurrió una reducción progresiva de las intensidades de difracción a 150°C entre 0 y 6 horas de reacción con una abrupta reducción de la intensidad de difracción de la *crystalita*. Por otra parte las intensidades de difracción de la *mullita*, mostraron solo una ligera reducción entre 0 y 12 horas, con una progresiva disminución entre 12 y 24 horas. La formación de *analcima* solo ocurrió cuando la temperatura de reacción de 150°C fue alcanzada. A esta temperatura y entre 0 y 24 horas, las intensidades de difracción de *analcima* aumentaron significativamente, es decir, en este lapso de tiempo ocurrió el crecimiento de los cristales formados.

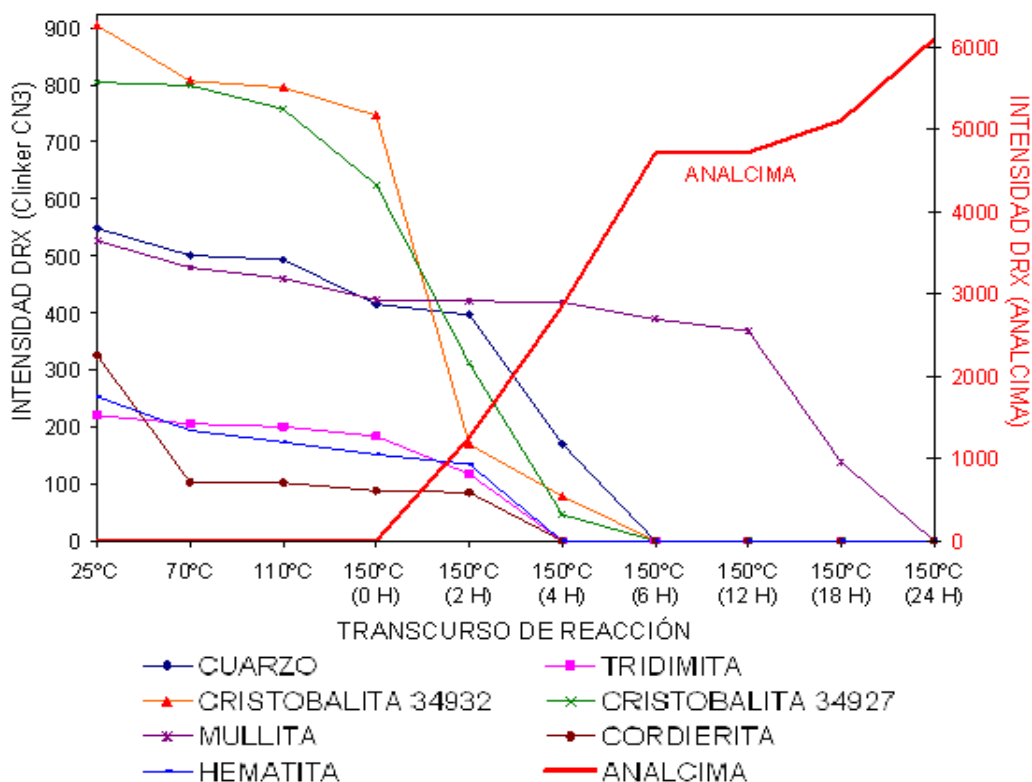
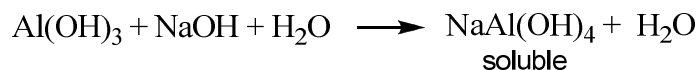


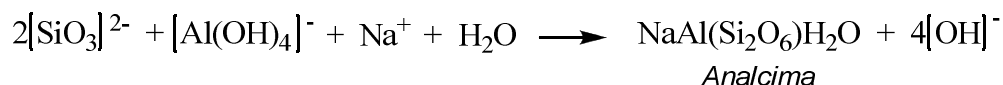
Figura 47. Mecanismo propuesto para la síntesis de ANA a partir del clinker natural CN3

4.4 REACCIONES PARA LA FORMACIÓN DE ANALCIMA

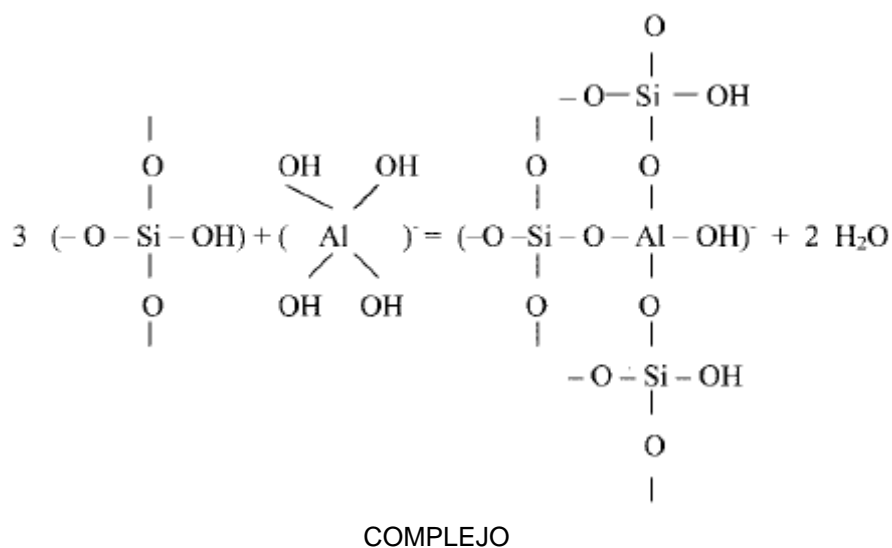
Los principales componentes del clinker son SiO_2 y Al_2O_3 , los cuales son insolubles en agua; sin embargo, al ponerse en contacto con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) se disuelven como se muestra en las siguientes reacciones:



Posteriormente, cuando la solución de hidróxido de sodio contiene las especies NaAl(OH)_4 y Na_2SiO_3 empieza a formarse la *Analcima*, como se muestra en la siguiente reacción:



La tendencia del SiO_2 a formar cadenas poliméricas cambia cuando esta presente la forma hidratada del Al_2O_3 . En el curso de la reacción de disolución a través de la formación del $[\text{O-Al(OH)}_3]^-$ se forma el complejo mostrado en la parte inferior, el cual finalmente; dará lugar a la cristalización de los aluminosilicatos.



CONCLUSIONES

- La síntesis hidrotermal alcalina es un método eficaz para la transformación del clinker natural en diferentes tipos de zeolitas.
- El clinker natural contiene grandes cantidades de cuarzo (entre 15,7 y 38,4%) y material amorfo (entre 17,1 y 54,7%), además de proporciones de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apropiadas para la síntesis de materiales zeolíticos bajos en silicio.
- El principal producto sintetizado fue la *Analcima* con un porcentaje 72,2 % libre de fases secundarias.
- El aumento de la concentración del agente activante (NaOH) permite una mayor cristalización de la *Analcima*, presentándose un mayor rendimiento al utilizar una solución 3M.
- Las reacciones hidrotermales sometidas a un calentamiento de 150 y 200°C durante un periodo de 24 horas produjeron *Analcima* con un mayor grado de cristalinidad.
- La temperatura de síntesis de 80°C es insuficiente para la formación de estructuras zeolíticas, sin embargo, a una temperatura de 100°C se logró la formación de *Analcima*, *Zeolita Na-P1*, *Filipsita*, *Cancrinita* y *Sodalita* siempre mezcladas en diferente proporción y acompañadas de trazas del material de partida.
- La producción de *Analcima* realizada a 200°C durante 12 horas presentó un mejor rendimiento para la muestra CN2, mientras que para las otras muestras no fue favorable la realización de la síntesis debido a que disminuyó la intensidad de los máximos de difracción correspondientes a la fase de la *Analcima*.
- 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 CN3 y CN4 que contenían la mayor cantidad de material amorfo (54,7 y 46,4% respectivamente).
- Los valores residuales (R_{WP} y R_B) obtenidos en el refinamiento por el método de Rietveld garantizan que los modelos utilizados para la identificación de las fases reportadas y los valores porcentuales de cada una encontrados en la cuantificación son correctos.

- La variación de las constantes de celda presentaron valores bajos (entre 0,0003 y 0,6), confirmando que los modelos estructurales de las fases encontradas fueron escogidos adecuadamente.
- La combinación de diferentes técnicas analíticas (DRX, FRX, FT-IR, RMN, TGA, SEM) proporcionó información suficiente para identificar de manera eficaz la estructura de la *Analcima* sintetizada.
- El seguimiento por difracción de rayos X de la formación de la *Analcima* indicó que la mayoría de las fases cristalinas presentes en el clinker natural se disuelven antes de cumplidas seis horas de calentamiento, exceptuando la *mullita* que es disuelta totalmente solo hasta después de 24 horas.
- Según los resultados reportados, la *Analcima* empezó a formarse a 150°C y en el transcurso de la reacción, aumentó la cantidad de zeolita formada.

RECOMENDACIONES

Este estudio reveló nuevos hallazgos sobre las estructuras y comportamiento de las materias primas (clinker natural) y productos sintéticos, lo cual es particularmente importante en entender y predecir sus aplicaciones. Por otra parte, el clinker natural ha mostrado ser un material muy versátil que puede usarse como fuente de sílica y alumina para la producción de materiales zeolíticos. No obstante, el entendimiento del proceso de conversión del clinker natural necesita re-examinarse para establecer el papel de los cationes en la cinética y mecanismos de reacción y optimizar las condiciones experimentales.

Debido a que el clinker natural no representa un material peligroso, nuevas vías para su gestión como residuo de minería deben ser rápidamente desarrolladas a través del reciclaje para la síntesis de zeolitas debido a su disposición y las estrictas regulaciones ambientales. Aunque su potencial aplicación podría consumir una pequeña parte del clinker natural generado por la combustión natural de carbón, las zeolitas sintetizadas le dan un valor agregado mas alto que en las aplicaciones que actualmente este subproducto tiene en la industria del carbón.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. SHIH, W.; CHANG, H. Conversion of fly ash into zeolites for ion-exchange applications. *Mater. Lett.* 1996;28:263-268.
2. STEENBRUGGEN, G.; HOLLMAN, G. The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products. *Geochem.: Explor. Environ., Anal.* 1998;62:305-309.
3. QUEROL, X ; UMAÑA, J.C; PLANA, F; ALASTUEY, A; LOPEZ-SOLER, A. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale, examples of potential applications. *Fuel* 2001;80:857-865.
4. INADA, M.; EGUCHI, Y.; ENOMOTO, N.; HOJO, J. Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica–alumina composition. *Fuel* 2005;84:299-304.
5. RIOS, C. Synthesis of zeolites from geological materials and industrial wastes for potential application in environmental problems. Trabajo Doctoral en Mineralogía Aplicada. Universidad de Wolverhampton. Inglaterra 2008.
6. MARTINEZ, P. Petrografía Microscópica. Barcelona: Ediciones Omega, 1960;210-213.
7. LYMAN, R.; VOLKMER, J. Pyrophoricity (spontaneous combustion) of powder river basin coals– considerations for coalbed methane development. Coal report cr 01-1 of wyoming state geological survey. 2001;1-3.
8. CANDELA, S.; QUINTERO, J. Cartografía de las zonas de “clinker” en las áreas de minería de la mina El Cerrejón. Albania, Guajira. Trabajo de grado (Geólogo). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Colombia 2004.
9. RABO, J. Zeolite chemistry and catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* 1976;1:2-10.
10. DYER, Alan. An introduction to zeolite molecular sieves. Manchester: John Wiley and Sons, 1988; 1-14.

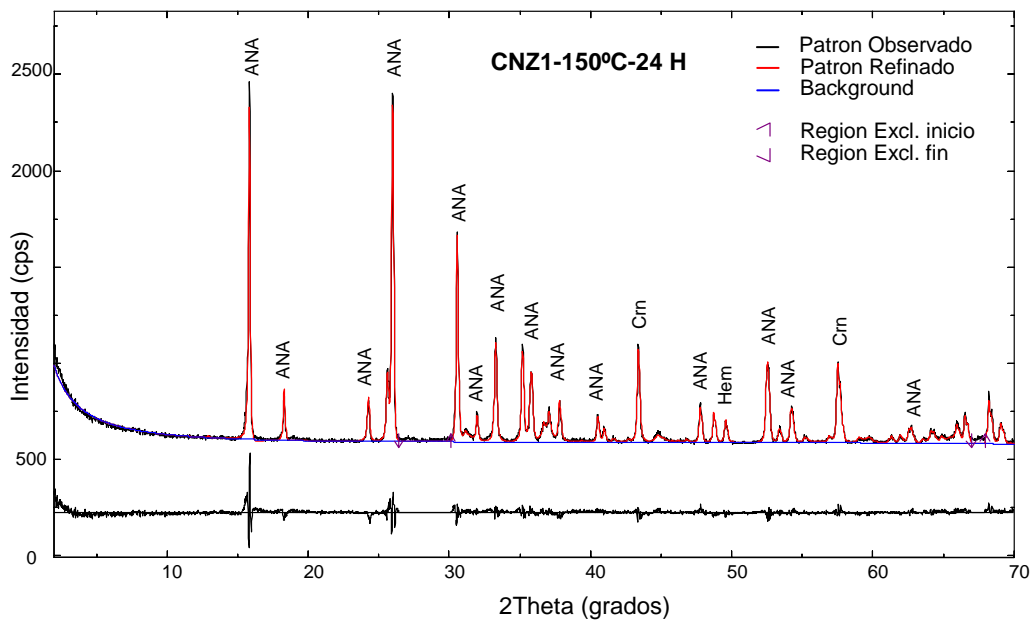
11. GOMEZ, J. Síntesis, caracterización y aplicaciones Catalíticas de zeolitas básicas. Trabajo Doctoral en Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. España 2001.
12. LAING, M. Una Introducción a la Cobertura, Potencial y Aplicaciones del Análisis Por Rayos-X. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México 1997.
13. PETRICK, S.; CASTILLO, R. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Universidad Nacional Autónoma de México. México 2004.
14. RUSSELL, P.; BATCHELOR, D. SEM and AFM: Complementary techniques for high resolution surface investigations. College of Engineering, North Carolina State University 2000;1-12.
15. LLORENTE, M.; HARTA, A. Técnicas de caracterización de Polímeros. Universidad Nacional de Educación a distancia. 1 ed. 1991:297-299.
16. BARNES, M.; ADDAI-MENSAH J.; GERSON, A. A methodology for quantifying sodalite and cancrinite phase mixtures and the kinetics of the sodalite to cancrinite phase transformation. Microporous Mesoporous Mater. 1999;31:303-319.
17. KIRKPATRICK, R. MAS NMR spectroscopy of minerals and glasses. Rev Mineral 1988;18:341-403.
18. 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.
19. ORTIZ, L.; CUMBRERA, L.; SANCHEZ, F.; GUIBERTEAU, F., CARUSO, R. Fundamental parameters approach in the Rietveld method: a study of the stability of results versus the accuracy of the instrumental profile. J. Eur. Ceram. Soc. 2000,20:1845-1851.
20. ALESSANDRO, F.; GUALTIERI, A.; APREA, P. The structure of K-hydrosodalite. Microporous Mesoporous Mater. 2006,96:276-286.
21. VIANI, B.; PHILIP, L.; CHARLES, R. Direct measurement of the relation between interlayer force and interlayer distance in the swelling of montmorillonite. J. Colloid Interface Sci. 1983;96:229-244.

22. PANNUNZIO-MINER, E.; VILLEGAS-SANZANA, M.; CARBONIO, R. Análisis Cuantitativo de las Fases Presentes en Cemento Portland y Clinker por Medio de Análisis Rietveld de Patrones de Difracción de Rayos X de Polvos. *Materia*. 2003,8:270–276
23. TAKAHASHI, T.; OHKUBO, T.; SUZUKI, K.; IKEDA, Y. High resolution solid-state NMR Studies on dissolution and alteration of Na-montmorillonite under highly alkaline conditions. *Microporous Mesoporous Mater.* 2007;106:248-297.
24. RIOS, C.; WILLIAMS, C.; ROBERTS, C. Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *J. Hazard. Mater.* 2008;156:23-35.
25. ENGELHARDT, G.; MICHEL, D. High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites. 2nd ed. New York, Wiley & Sons, 1987.
26. PHILLIPS, Y.; KIRKPATRICK, J. High-temperature multi-nuclear NMR investigation of analcima. Universidad de Illinois, USA 2005.
27. RIOS, C.; WILLIAMS, C. Synthesis of zeolitic materials from natural clinker: A new alternative for recycling coal combustion by-products. *Fuel* 2008;87:56-61.
28. RIOS, C.; WILLIAMS, C.; FULLEN, M. Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. *Appl. Clay Sci.* In Press-online 27 Mayo de 2008.
29. GÁMIZ, E.; SORIANO, M.; DELGADO, G.; PÁRRAGA, J.; DELGADO, R. Estudio morfológico de talcos con microscopio electrónico de barrido (sem). Aplicaciones farmacéuticas. Departamento de Edafología y Química Agrícola. Facultad de Farmacia. Universidad de Granada.

ANEXOS

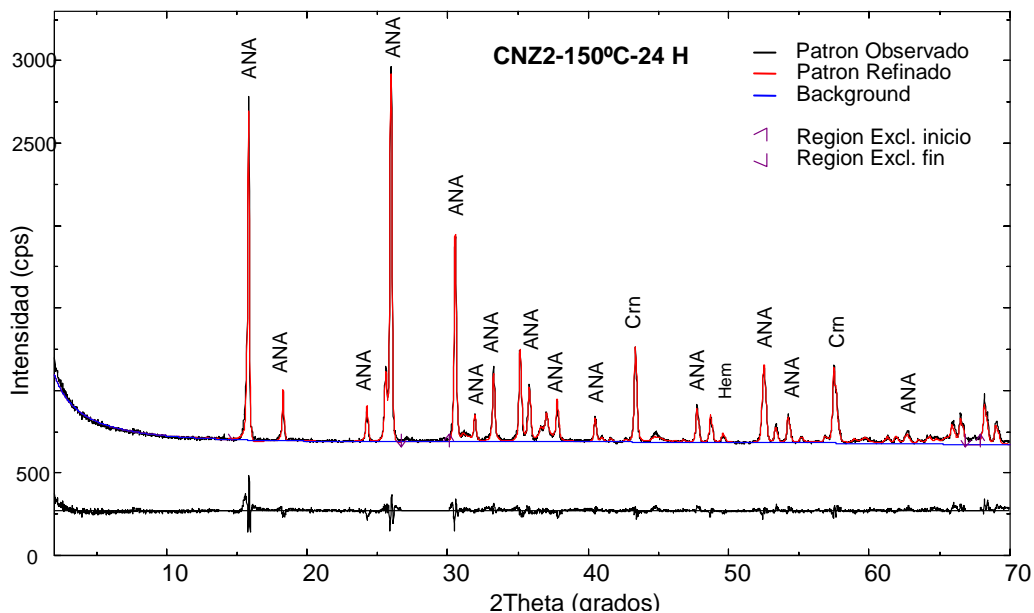
En color negro se puede apreciar el difractograma experimental, en color rojo el difractograma calculado con el modelo propuesto, en color verde la fase amorfa y en la parte inferior la diferencia entre el difractograma experimental y el calculado. En las figuras se observa que fue posible ajustar satisfactoriamente el perfil calculado al perfil experimental.

Anexo A. Difractograma refinado para CNZ1-150°C-24H



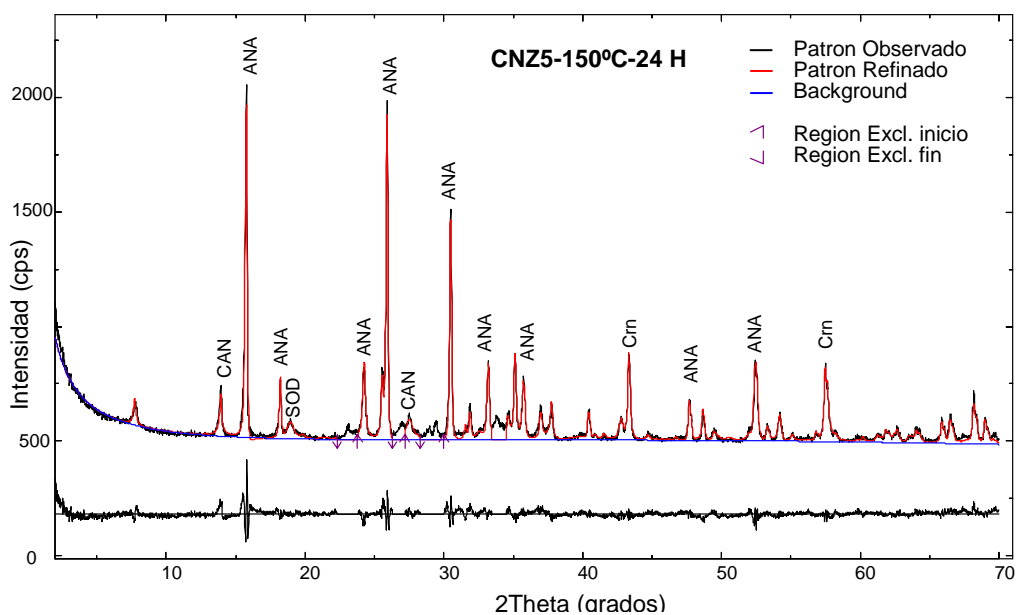
Difractograma refinado para CNZ1-150°C-24H

Anexo B. Difractograma refinado para CNZ2-150°C-24H



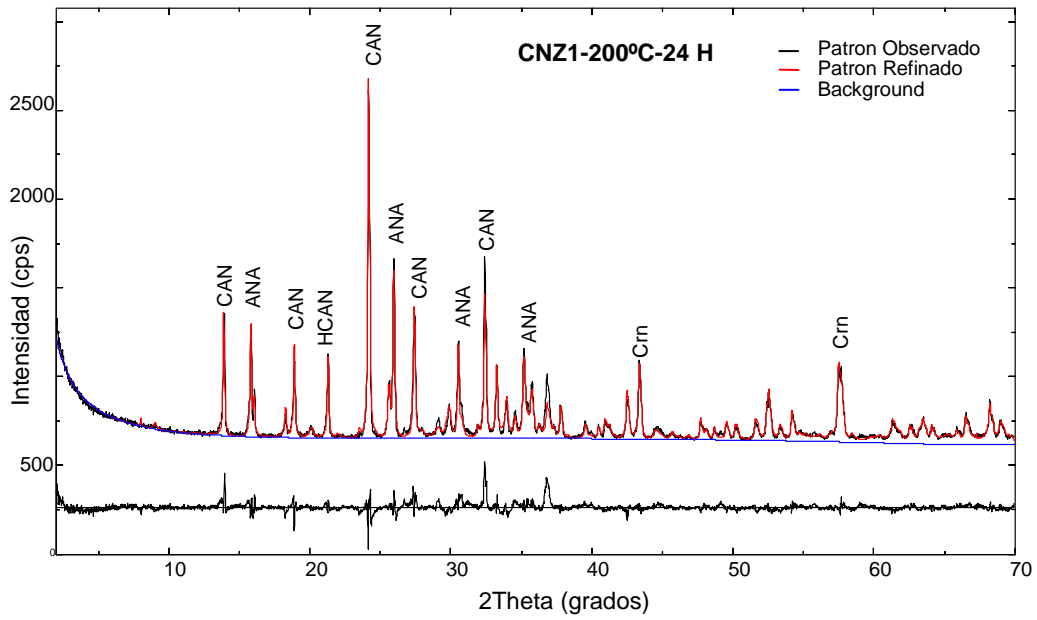
Difractograma refinado para CNZ2-150°C-24H

Anexo C. Difractograma refinado para CNZ5-150°C-24H



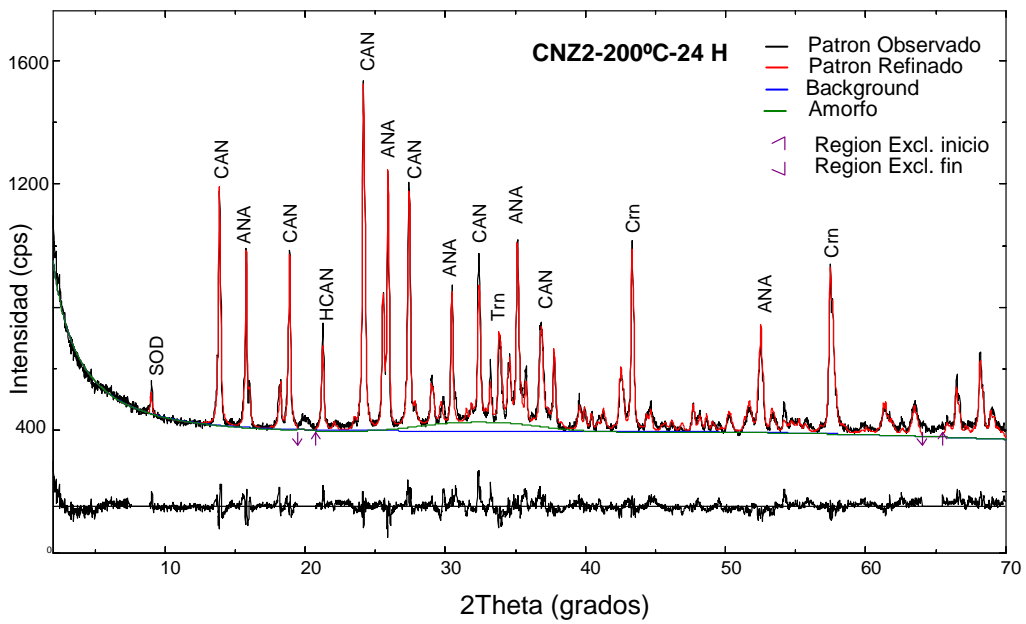
Difractograma refinado para CNZ5-150°C-24H

Anexo D. Difractograma refinado para CNZ1-200°C-24H



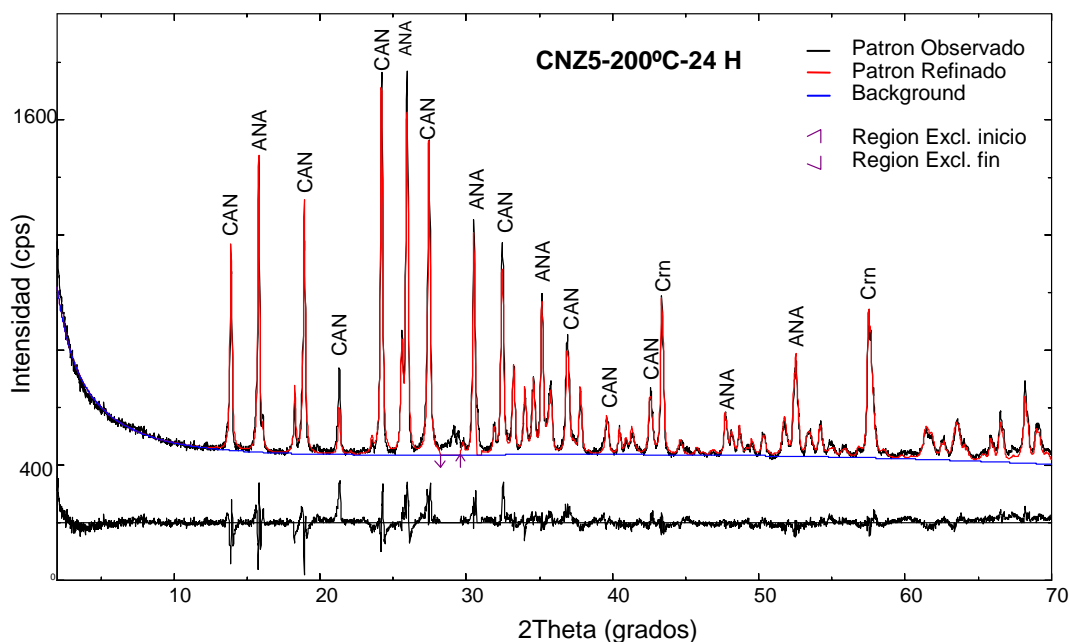
Difractograma refinado para CNZ1-200°C-24H

Anexo E. Difractograma refinado para CNZ2-200°C-24H



Difractograma refinado para CNZ2-200°C-24H

Anexo F. Difractograma refinado para CNZ5-200°C-24H



Difractograma refinado para CNZ5-200°C-24H

Anexo G. Publicación Del Trabajo de Investigación



Synthesis and characterization of zeotype ANA framework by hydrothermal reaction of natural clinker

M.V. Sandoval^a, J.A. Henao^a, C.A. Ríos^{b,c,*}, C.D. Williams^c, D.C. Apperley^d

^a Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, AA 678, Bucaramanga, Colombia

^b Escuela de Geología, Universidad Industrial de Santander, AA 678, Bucaramanga, Colombia

^c School of Applied Sciences, The University of Wolverhampton, Wulfruna Street, Wolverhampton WV1 1LY, UK

^d Solid-state NMR Service, Durham University, Durham DH1 3LE, UK

ARTICLE INFO

Article history:
Received 23 June 2008
Received in revised form 26 August 2008
Accepted 27 August 2008
Available online 20 September 2008

Keywords:
Zeotype
ANA framework
Natural clinker
Synthesis
Zeolites

ABSTRACT

The zeotype ANA framework was successfully synthesized for the first time by conventional hydrothermal alkaline activation of natural clinker. The synthesis process was investigated as a function of the starting material, reaction temperature, reaction time and mineralizer concentration. The as-synthesized products were characterized by X-ray powder diffraction (XRPD) analysis, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, magic-angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR) and thermogravimetric analyses (TGA). The results of this study indicate that ANA with a low quantity of impurities can be synthesized using natural clinker as starting material.

© 2008 Elsevier Inc. All rights reserved.