

**SINTESIS DE ZEOLITA TIPO FAUJASITA A PARTIR DE LA  
ACTIVACION ALCALINA DE ILLITA PARA SU APLICACIÓN EN LA  
ELIMINACION DE Cr<sup>3+</sup> Y Ni<sup>2+</sup> DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA  
DEL GALVANIZADO**

VICTOR DARIO CONTRERAS NIÑO

NIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE FISICOQUIMICAS

ESCUELA DE GEOLOGIA

BUCARAMANGA

2011

**SINTESIS DE ZEOLITA TIPO FAUJASITA A PARTIR DE LA  
ACTIVACION ALCALINA DE ILLITA PARA SU APLICACIÓN EN LA  
ELIMINACION DE Cr<sup>3+</sup> Y Ni<sup>2+</sup> DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA  
DEL GALVANIZADO**

VICTOR DARIO CONTRERAS NIÑO

Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de: Geólogo

DIRECTOR

CARLOS ALBERTO RÍOS REYES, Geólogo, Ph.D.

CO-DIRECTORA

LUZ YOLANDA VARGAS FIALLO, MSc Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE FISICOQUIMICAS

ESCUELA DE GEOLOGIA

BUCARAMANGA

2011

## *Dedicatoria*

*A mi madre por su amor y apoyo ilimitado, por ser inspiración para soñar una vida mejor y modelo de perseverancia y voluntad.*

*Al Creador del Universo como esencia vital presente en mi existencia; luz y guía en mi diario vivir.*

*Victor Darío Contreras Niño*

## *Agradecimientos*

*A los profesores Carlos Alberto Ríos Reyes y Yolanda Vargas Fiallo, quienes con su conocimiento, esfuerzo y dedicación se constituyeron en guías y motivadores durante el tiempo de trabajo de la tesis. Quienes con su exigencia fortalecieron y desarrollaron mis habilidades y destrezas.*

*Al grupo de investigación GIMBA UIS Guatiguará por sus asesorías y ayuda incondicional que orientaron las acciones a desarrollar*

*A la escuela de Química y Geología por las facilidades que nos otorgaron para el desarrollo del proyecto.*

*A quienes permitieron mi participación en el Programa PAMRA (Líderes, Tutores y Beneficiarios), como generadores fundamentales en mi desarrollo personal y formación profesional.*

*A mis entrañables e inolvidables amigos Kelyn Lizarazo, Marcela Hernández, Claudia Galvis, Esperanza Revelo, Johana Suarez, Martha Matiz y Jorge González quienes fueron compañeros de alegrías y tristezas durante mi experiencia de universidad. Quienes con su compañía se constituyeron en un pilar de fortaleza y oasis de esperanza en la adversidad.*

*A la Universidad Industrial de Santander.*

## CONTENIDO

	PAG.
INTRODUCCION	16
1. MARCO DE REFERENCIA	18
1.1 MARCO DE ANTECEDENTES	18
1.2 MARCO TEORICO	20
1.2.1 ilita.	20
1.2.2 Grupo de la ilita.	25
1.2.3 Zeolita.	26
1.2.4 Aplicaciones de la zeolita.	30
1.2.5 Síntesis de una zeolita.	31
1.2.6 Difracción de rayos X.	32
1.2.7 Espectroscopia infrarroja.	34
1.2.8 Microscopia electrónica de barrido.	34
1.2.9 Absorción atómica.	35
2. PARTE EXPERIMENTAL	37
1.1 TRATAMIENTO DEL MATERIAL DE PARTIDA	38
2.2 CARACTERIZACION DEL MATERIAL DE PARTIDA	39
2.2.1 Caracterización mineralógica por Difracción de Rayos x.	39
2.2.2 Análisis de infrarrojo.	41
2.3 SÍNTESIS DE LA ZEOLITA TIPO FAUJASITA	42
2.4 CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS ZEOLITICOS	46
2.4.1 Análisis por Espectroscopia de Absorción Atómica.	46
2.4.2 Procedimiento en la preparación de las soluciones patrón del Cromo (Cr) y Níquel (Ni).	47

2.4.3 Determinación de la concentración de las muestras problemas de Cr+3 y Ni+2.	50
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA	56
3.1.1 Caracterización mineralógica por Difracción de Rayos x.	56
3.1.2 Análisis por Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier.	57
3.1.3 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).	59
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS ZEOLITICOS	59
3.2.1 Caracterización mineralógica por Difracción de Rayos x.	60
3.2.2 Análisis por Espectroscopia Infrarroja.	63
3.3 REMOCIÓN DE CROMO Y NIQUEL	65
3.3.1 Medidas de pH y conductividad eléctrica.	65
3.3.2 Remoción de los iones Cr +3 y Ni+2.	69
3.3.3 Determinación del porcentaje de remoción de elementos pesados.	73
3.3.4 Efecto del pH en las muestras de Cr <sup>3+</sup> y Ni <sup>2+</sup> .	76
CONCLUSIONES	78
RECOMENDACIONES	80
BIBLIOGRAFIA	81

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Estructura de la illita.	20
Figura 2. Balance de carga negativa en la estructura tetraédrica de una zeolita (Querol, <i>et al.</i> , 2002).	26
Figura 3. Celda unidad faujasita	27
Figura 4. Diferentes topologías, marco basado en la jaula de sodalita obtenidos a través de patrones diferentes de conexión.	28
Figura 5. Esquema general de la metodología.	37
Figura 6. a) Material arcilloso (ilita) sólido. b) Tamiz Mesh de 63 micras. c) Mortero de Ágata.	38
Figura 7. a) Montaje mediante la técnica de llenado lateral. b) Portamuestras de llenado lateral	39
Figura 8. Difractómetro de Rayos X	40
Figura 9. a) Crisoles de porcelana con la mezcla del material de partida con Hidróxido de Sodio. b) Estufa con las muestras a una temperatura a 600°C. c) Recipientes de PTFE (Reactores).	43
Figura 10. Metodología del proceso de formación de la zeolita tipo faujasita	45
Figura 11. Grafica de la Curva de calibración del patrón de Cr <sup>3+</sup>	49
Figura 12. Grafica de la Curva de calibración del patrón de Ni <sup>2+</sup>	50
Figura 13. a) Muestras de Cr <sup>+3</sup> y Ni <sup>+2</sup> . b) Muestras de Cr <sup>+3</sup> y Ni <sup>+2</sup> en el Sheaker. c) Peachímetro con muestras de Cr <sup>+3</sup> y Ni <sup>+2</sup> d) Conductímetro con muestras de Cr <sup>+3</sup> y Ni <sup>+2</sup>	54
Figura 14. Perfil de Difracción de Rayos X del material de partida (ilita). En la tabla, se observa las fases cristalinas de Cuarzo, Anatasa, ilita, Caolinita con su respectiva estructura del difractograma del material de partida.	57
Figura 15. Espectro de infrarrojo del material de partida ilita.	58

Figura 16. Imagen de SEM del material de partida ilita	59
Figura 17. Perfil de difracción de rayos X de la faujasita a 80°C y 48 horas.	61
Figura 18. Perfil de difracción de rayos X de la faujasita a 80°C a 72 horas.	61
Figura 19. Perfil de difracción de rayos X de la zeolita de la faujasita a 80°C y horas	96 62
Figura 20. Comparación de los difractogramas en los diferentes tiempos de reacción vs material de partida (rojo).	63
Figura 21. Espectros infrarrojos de ilita (1) y productos zeolíticos (2),(3),(4) (faujasita) a tiempos de reacción de 6, 24 y 96 horas respectivamente.	64
Figura 22. Graficas de la variación del pH y la conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) en función del tiempo durante los experimentos de remoción para el Cr (acuoso) con cantidad de faujasita de 0,25 y 0,5 gramos, usando un volumen de 50 mL.	67
Figura 23. Grafica de la variación del pH y la conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) en función del tiempo durante los experimentos de remoción para el Ni (acuoso) con cantidad de faujasita de 0,25 y 0,5 gramos, usando un volumen de 50 mL.	68
Figura 24. Gráfica de la concentración de Cromo en función del tiempo para una cantidad de adsorbente de 0,25 y 0,5 gramos.	71
Figura 25. Gráfica de la concentración de Níquel en función del tiempo para una cantidad de adsorbente de 0,25 y 0,5 gramos.	72
Figura 26. Gráfica del % de remoción del Cromo en función del tiempo (minutos)	74
Figura 27. Gráfica del % de remoción del Cromo en función del tiempo (horas)	74
Figura 28. Gráfica del % de remoción del Níquel en función del tiempo (minutos)	75
Figura 29. Gráfica del % de remoción del Níquel en función del tiempo (horas)	75

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición porcentual de los elementos de la ilita	21
Tabla 2. Superficies específicas de arcillas:	22
Tabla 3. Capacidad de intercambio catiónico (en meq/100 g):	23
Tabla 4. Condiciones de análisis de un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB.	40
Tabla 5. Condiciones de síntesis y productos zeolíticos.	43
Tabla 6. Parámetros de Absorción Atómica para el Cr y Ni.	47
Tabla 7. Datos de absorbancia y concentración del patrón de Cr <sup>3+</sup>	48
Tabla 8. Datos de absorbancia y concentración del patrón de Ni <sup>2+</sup>	49
Tabla 9. Datos de absorbancia y concentración de los efluentes contaminados con Cr <sup>3+</sup> y Ni <sup>2+</sup> .	51
Tabla 10. Datos de concentración de la muestra de Cr <sup>3+</sup>	52
Tabla 11. Datos de concentración de la muestra de Ni <sup>2+</sup>	52
Tabla 12. Fases cristalinas del material arcilloso.	57
Tabla 13. Fases cristalinas de Faujasita Sódica a una temperatura a 80°C a 48, 72 y 96 h.	62
Tabla 14. Datos de pH y conductividad para el Cromo a 0,25 y 0,5 gramos.	66
Tabla 15. Datos de pH y conductividad para el Níquel a 0,25 y 0,5 gramos.	68
Tabla 16. Datos de Concentración de Cromo a 0,25 y 0,5 gramos.	70
Tabla 17. Datos de Concentración de Níquel a 0,25 y 0,5 gramos.	72

## LISTA DE ESTRUCTURAS

ESTRUCTURA	NOMBRE
$(K, H_3O) (Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, (H_2O)]$	Ilita
$(NaK)_{20}Al_2O_3 10SiO_2 \cdot 6H_2O$	Zeolita Natural
$(SiO_2)$	Cuarzo
$(TiO_2)$	Anastasa
$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	Caolinita
$Al_2O_3$	Alúmina

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABREVIATURA	NOMBRE
AAS	ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA
CEC	CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO
DRX	DIFRACCION DE RAYOS X
FT-IR	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER
IR	INFRARROJO
PDF	POWDER DIFFRACTION FILE
SEM	MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO
ICDD	INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA
SEI	SECUNDARY ELECTRON IMAGE
BEI	BACKSCATTERED ELECTRON IMAGE
EDS	ENERGY DISPERSIVE SPECTROMETER

## RESUMEN

**TITULO:** SÍNTESIS DE ZEOLITA TIPO FAUJASITA A PARTIR DE LA ACTIVACIÓN ALCALINA DE ILITA PARA SU APLICACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE CROMO Y NÍQUEL DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA DEL GALVANIZADO\*

**AUTOR:** CONTRERAS NIÑO, Víctor Darío\*\*.

**PALABRAS CLAVES:** Ilita, síntesis, fusión alcalina, faujasita, adsorción, remoción.

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados con cationes alcalinos y alcalinotérreos, que presentan una infinidad de estructuras tridimensionales, se encuentran en función de sus propiedades fisicoquímicas, como su capacidad de intercambio catiónico (CEC, catión Exchange capacity), la adsorción, y la deshidratación como procesos físicos le otorga una alta aplicabilidad en la industria como intercambiadores iónicos, además, pueden ser utilizadas como tamices moleculares y catalizadores.

La síntesis de zeolita tipo faujasita se realizó a partir de material arcilloso ilita por el método de fusión alcalina. Se efectuó utilizando una mezcla de ilita como fuente de aluminio y silicio con hidróxido de sodio. Los efectos de la activación sobre la estructura y composición de la arcilla (ilita) fueron seguidos por las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja (FTIR). Los principales resultados de estas caracterizaciones mostraron que puede ser sintetizada faujasita como única fase a partir de la arcilla ilita.

En el presente trabajo se estudia la remoción de los iones de  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  presentes en las aguas de la industria de galvanizado en una solución acuosa sobre la superficie de una zeolita tipo faujasita para mitigar el alto nivel de toxicidad en la salud humana y a nivel ambiental.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Geología. Director: P.h.D. Carlos Alberto Ríos Reyes. Universidad Industrial de Santander

## SUMMARY

**TITLE:** SYNTHESIS OF FAUJASITE TYPE ZEOLITE FROM ALKALINE ACTIVATION OF ILLITE FOR APPLICATION FOR IN THE REMOVAL OF CHROMIUM AND NICKEL EFFLUENTS FROM INDUSTRIAL GALVANIZED\*.

**AUTHORS:** CONTRERAS NIÑO, Víctor Darío\*\*.

**KEY WORDS:** Clays, illite, Synthesis, Fusion Alkaline Faujasite, Adsorption, Removal.

Zeolites are hydrated aluminosilicates with alkali and alkaline earth cations, which have an infinite three dimensional structures, are based on their physicochemical properties such as cation exchange capacity (CEC, Cation Exchange Capacity), adsorption, and the dehydration process physical gives high applicability in industry as ion exchangers also can be used as molecular sieves and catalysts.

In this work we studied were synthesized zeolite faujasite, from illite clay material by the alkaline fusion method. The synthesis was performed using a mixture of illite as a source of aluminum and silicon with sodium hydroxide. The effects of activation on the structure and composition of the clay (illite) were followed by the techniques of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR). The main results of these characterizations show that can be synthesized as single phase Faujasite from illite clay.

In this paper we study the removal of ions  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  present in industry galvanized in an aqueous solution on the surface of a zeolite faujasite to mitigate the high level of toxicity in human health and environmental level.

---

\* Grade work

\*\* Physical-Chemical Engineering Faculty. Geology School. Managing: P.h.D. Carlos Alberto Ríos Reyes. Universidad Industrial de Santander

## INTRODUCCION

En Colombia y en el resto del mundo existen muchos contaminantes provenientes de fuentes naturales, pero es la contaminación proveniente de la actividad industrial, agrícola, urbana y comercial, la responsable de la mayoría de los problemas de degradación ambiental.

El rápido crecimiento industrial del mundo en el último siglo, sobre todo en los países desarrollados, ha producido cada vez mayores cantidades de sustancias contaminantes. Por eso, la disposición final de los desechos de la actividad humana se ha convertido en un serio problema y una de las principales causas del deterioro de la calidad del aire y las aguas. Es así, que las aguas han sido y seguirán siendo contaminadas con muchos desechos de tipo industrial, en particular de industrias que vierten elementos pesados como plomo, níquel, cadmio, cromo entre otros, ejemplos de ellos, las industrias mineras, metalmecánicas, de pinturas, curtiembres, siderúrgicas, entre otras.

Una alternativa de gran ayuda sería la utilización de materiales de bajo costo como las arcillas para la síntesis de zeolitas con un gran potencial, mitigando un problema ambiental como es la contaminación de aguas por elementos pesados, ya que se aprovecha la alta capacidad de intercambio iónico de dichos materiales en soluciones contaminadas.

Las zeolitas son un vasto grupo de aluminosilicatos hidratados, de Na y Ca principalmente, cuya composición empírica es parecida a la de los feldespatos. La fórmula general asignada a este tipo de materiales es:  $(\text{SiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{Me}_2\text{O})_z \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , siendo Me un metal alcalino (Na, K) o alcalinotérreo (Mg, Ca). Se caracterizan químicamente por las relaciones moleculares de sus componentes, siendo las variaciones realmente determinantes las existentes entre el contenido sílice/alúmina ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Las propiedades químicas de estos materiales se caracterizan por presentar gran estabilidad térmica, a pesar de su estructura abierta, soportando altas temperaturas sin

perder su estructura según la relación sílice/alúmina de su composición, así como de la proporción y naturaleza de cationes alojados en sus canales. Por encima de su temperatura de descomposición tiene lugar la recristalización en una nueva fase.

En nuestro caso, sintetizar estos materiales para su posible aplicación en la remediación de aguas contaminadas con elementos pesados, de carácter nocivo a nivel ambiental y de salud pública y así mitigar uno de los tantos problemas ambientales generados por la industria en particular.

El presente trabajo de grado tiene como finalidad realizar la síntesis y caracterización geoquímica de zeolitas utilizando como materia prima arcillas. Teniendo en cuenta que una de las principales aplicaciones de estas estructuras zeolíticas es su uso como material absorbente e intercambiador iónico se realizan pruebas experimentales utilizando un efluente contaminado de la industria de galvanizado de metales pesados tales como cromo y otro con níquel, verificando así la eficiencia del material zeolítico utilizado para retener dichos elementos.

Para conocer tanto el material de partida ilita y los productos sintetizados zeolíticos Faujasita se utilizaron técnicas analíticas como difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia Infrarroja de transformada de fourier (FT-IR).

## 1. MARCO DE REFERENCIA

### 1.1 MARCO DE ANTECEDENTES

Las zeolitas son conocidas como materiales útiles que contienen una gran área superficial específica y capacidad de intercambio catiónico (CEC). Por esta razón, varios autores han experimentado en la síntesis de zeolitas a partir de material arcilloso que contienen Si y Al con soluciones alcalinas (principalmente soluciones de NaOH y KOH) y la posterior precipitación del material zeolítico (Querol et al., 2002).

La síntesis de zeolitas (Aluminosilicatos cristalinos) pueden llevarse a cabo a partir de minerales arcillosos, tales como la caolinita (Breck, 1974; Barrer et al., 1974; Boukadir et al., 2002), halloysite (Klimkiewicz y Drag, 2004), esmectita, (Baccouche et al., 1998), montmorillonita (Cañizares et al., 2000) y bentonita (Ruiz et al., 1997; Boukadir et al., 2002). Trabajo previo demostró que la mejora de las propiedades de la caolinita por métodos químicos es difícil debido a su baja reactividad. No es afectada significativamente por los tratamientos de ácido o alcalino, incluso bajo fuertes condiciones (Lussier, 1991; Murat et al., 1992; Akolekar et al., 1997; Perissinotto et al., 1997; Chandrasekhar y Pramada, 1999; Demortier et al . 1999; Xu et al., 1999).

Las zeolitas sintetizadas son de gran importancia en aplicaciones industriales, principalmente como intercambiadores iónicos, tamices moleculares, absorbentes y catalizadores. Como absorbentes de bajo costo y alta eficiencia, estas zeolitas pueden aplicarse en la reducción de problemas ambientales, particularmente en el tratamiento de efluentes contaminados. El uso de zeolitas en la descontaminación de aguas provenientes de residuos de la industria de galvanizado han sido evaluados en anteriores trabajos de investigación.

Juan et al., (2002) evaluaron y compararon la capacidad de intercambio de un material zeolítico (zeolita NaP1 como el componente principal activo) con intercambiador ácido débil comercial (Ambelita IRC-50). La capacidad de intercambio fue evaluada para diferentes cationes presentes en aguas contaminadas de metales pesados.

El cromo es un metal reductor activo y en el medio ambiente se encuentra principalmente en las formas trivalente, Cr(III) y hexavalente, Cr(VI) (Selvi et al., 2001). La toxicidad y movilidad del cromo depende de su estado de oxidación. El Cr(VI) es muy tóxico y tiene una gran movilidad mientras que el Cr(III) no es tóxico a bajas concentraciones y su movilidad es baja ya que el Cr(OH)<sub>3</sub> es poco soluble.

Las principales fuentes antropogénicas de contaminación del cromo son las actividades mineras, galvanoplastia e industriales. El cromo se emplea en las siguientes actividades industriales: electroplateado, curtición de pieles, conservación de madera, preparación de aleaciones, minería, cemento, colorantes, galvanoplastia, fabricación de pinturas y material fotográfico (Selvi et al., 2001; Koby, 2004).

Varios procesos se han desarrollado para eliminar el cromo presente en aguas residuales industriales. Los métodos más comúnmente usados para reducir la concentración de Cr(VI) en solución acuosa son intercambio iónico sobre resinas poliméricas (Leyva-Ramos et al., 2000), coagulación-floculación, adsorción sobre carbón activado y reducción / precipitación química / sedimentación (Peters et al., 1985). Este último método es el más usado pero es muy ineficaz, ya que se produce una gran cantidad de lodos y no se puede recuperar el cromo precipitado, y esto hace que sea muy costoso (Leyva-Ramos et al., 1994).

La adsorción se considera como un método eficiente para eliminar metales pesados presentes en aguas residuales (Aggarwal et al., 1999; Selvi et al., 2001). Diversos materiales adsorbentes se han probado para eliminar Cr (en solución acuosa, entre estos materiales destacan carbón activado, alúmina activada, zeolitas naturales y varios biosorbentes (Aggarwal et al., 1999; Faghihian y Bowman, 2005; Khezami y Capart, 2005; Margarida Alves et al., 1993; Mor et al., 2007).

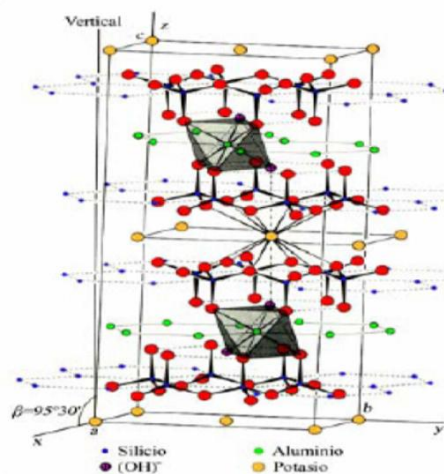
Estudios previos indican que el pH es un factor que influye en la adsorción de elementos pesados donde utilizan una bentonita modificada para la captación de iones Ni<sup>2+</sup> de efluentes industriales y realizan análisis de la solubilidad de dichas soluciones (Pimiento, R. Kelly Johana, et al., 2008).

## 1.2 MARCO TEORICO

**1.2.1 illita.** La illita es un término aplicado a los minerales micáceos de la arcilla. Las illitas se diferencian de las micas por tener menos silicio sustituido por aluminio, contener más agua y tener parte del potasio sustituido por calcio y magnesio. La illita es el principal constituyente de muchas pizarras. La illita es un mineral del grupo VIII (silicatos), según la clasificación de Strunz. Es una arcilla no expansiva, micácea. La illita es un filosilicato o silicato laminar.

Estructuralmente la illita es bastante similar a la moscovita o a la sericita con algo más de silicio, magnesio, hierro, y agua; y ligeramente menos aluminio tetraédrico y potasio inter laminar.

Figura 1. Estructura de la illita.



Fuente:( AITEMIN et al., 2005).

La fórmula química es  $(K,H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, (H_2O)]$ , pero hay además considerable sustitución iónica. Se produce como agregados de pequeños cristales monoclinicos grises a blancos. Debido a su pequeño tamaño, la identificación certera usualmente requiere análisis de difracción de rayos X. La illita es un producto de la alteración o meteorización de la moscovita y el feldespato en ambiente de meteorización hídrica y térmica. Es común en sedimentos, suelos, rocas arcillosas sedimentarias, y en

roca metamórfica. Posee un peso molecular aproximado de 389.4 gramos y su composición porcentual de sus elementos son:

Tabla 1. Composición porcentual de los elementos de la illita

ELEMENTO	%	%
<b>Potasio</b>	<b>6.03 % K</b>	<b>7.26 % K<sub>2</sub>O</b>
<b>Magnesio</b>	1.87 % Mg	3.11 % MgO
<b>Aluminio</b>	9.01 % Al	17.02 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Hierro</b>	1.43 % Fe	1.85 % FeO
<b>Silicio</b>	25.25 % Si	54.01 % SiO <sub>2</sub>
<b>Hidrógeno</b>	1.35 % H	12.03 % H <sub>2</sub> O
<b>Oxígeno</b>	55.06 % O	-----
	100.00 %	95.27 % = total óxidos

Mitchell J.K. 1993. Fundamentos de la conducta del suelo. 2ª ed. John Wiley and Sons, Inc., New York. 437 pp, Cap. 3, Soil Mineralogy, p. 32

La illita es un filosilicato trilaminar, donde el Al<sup>+3</sup> es el catión octaédrico dominante en la estructura de la lámina.

Algunas propiedades físico-químicas de este material son sus aplicaciones industriales que radica en:

- ✓ Su extremadamente pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 mm).
- ✓ Su morfología laminar (filosilicatos).
- ✓ Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio ínter laminar.

Como consecuencia de estos factores, presentan, por una parte, un valor elevado del área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas

arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hinchar, con el desarrollo de propiedades geológicas en suspensiones acuosas.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes, a esta propiedad se la conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de multitud de aplicaciones industriales.

- **Superficie específica**

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en  $m^2/g$ .

Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad.

Tabla 2. Superficies específicas de arcillas:

<b>Caolinita de elevada cristalinidad hasta</b>	15 $m^2/g$
<b>Caolinita de baja cristalinidad hasta</b>	50 $m^2/g$
<b>Halloisita hasta</b>	60 $m^2/g$
<b>ilita hasta</b>	50 $m^2/g$
<b>Montmorillonita</b>	80-300 $m^2/g$
<b>Sepiolita</b>	100-240 $m^2/g$
<b>Paligorskita</b>	100-200 $m^2/g$ .

Mitchell J.K. 1993. Fundamentos de la conducta del suelo. 2ª ed. John Wiley and Sons, Inc., New York. 437 pp, Cap. 3, Soil Mineralogy, p. 32

- **Capacidad de Intercambio catiónico**

Es una propiedad fundamental de muchas arcillas. Son capaces de cambiar, fácilmente, los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. La capacidad de intercambio catiónico (CEC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

- ✓ Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
- ✓ Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- ✓ Disociación de los grupos hidroxilos accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80 % de la carga neta de la partícula; además es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los dos últimos tipos de origen varían en función del pH y de la actividad iónica. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20 % de la carga total de la lámina.

**Tabla 3. Capacidad de intercambio catiónico (en meq/100 g):**

Arcilla	
Caolinita	3 – 5
Halloisita	10 – 40
ilita	10 – 50
Clorita	10 – 50
Vermiculita	100 – 200
Montmorillonita	80 – 200
Sepiolita-paligorskita	20– 35

Mitchell J.K. 1993. Fundamentos de la conducta del suelo. 2ª ed. John Wiley and Sons, Inc., New York. 437 pp, Cap. 3, Soil Mineralogy, p. 32

- **Hidratación e hinchamiento**

La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las esmectitas, y cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina.

La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Ca o Mg como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida.

- **Plasticidad**

Las arcillas son eminentemente plásticas. Esta propiedad se debe a que el agua forma una envuelta sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas. La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia, nuevamente, de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y alta capacidad de hinchamiento.

Generalmente, esta plasticidad puede ser cuantificada mediante la determinación de los índices de Atterberg (Límite Líquido, Límite Plástico y Límite de Retracción). Estos límites marcan una separación arbitraria entre los cuatro estados o modos de comportamiento de un suelo sólido, semisólido, plástico y semilíquido o viscoso (Jiménez Salas, et al. 1975).

La relación existente entre el límite líquido y el índice de plasticidad ofrece una gran información sobre la composición granulométrica, comportamiento, naturaleza y calidad de la arcilla. Existe una gran variación entre los límites de Atterberg de diferentes minerales de la arcilla, e incluso para un mismo mineral arcilloso, en función del catión de cambio. En gran parte, esta variación se debe a la diferencia en el tamaño de partícula y al grado de perfección del cristal. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material.

- **Tixotropía**

La tixotropía se define como el fenómeno consistente en la pérdida de resistencia de un coloide, al amasarlo, y su posterior recuperación con el tiempo. Las arcillas tixotrópicas cuando son amasadas se convierten en un verdadero líquido. Si, a continuación, se las deja en reposo recuperan la cohesión, así como el comportamiento sólido. Para que una arcilla tixotrópica muestre este especial comportamiento deberá poseer un contenido en agua próximo a su límite líquido. Por el contrario, en torno a su límite plástico no existe posibilidad de comportamiento tixotrópico en estos materiales.

**1.2.2 Grupo de la illita.** La mayoría de las illitas  $K_{1.5-1}Al_4(Si_{6.5-7}Al_{1.5-1})O_{20}(OH)_4$  son octaédricas, como la moscovita, pero se diferencian en que tienen un déficit de potasio (K) y un exceso de silicio (Si) con respecto a la moscovita. Su estructura es similar a la moscovita y está formada por dos capas tetraédricas que coordinan entre su espaciado con una capa octaédrica; entre estas laminas se dispone el  $K^+$  y generalmente agua interlaminar. El déficit de carga tetraédrica es menor que en la moscovita, por lo que tiene un menor contenido en cationes interlaminares.

La illita es un mineral muy frecuente como componente de sedimentos arcillosos. Suelen proceder de la degradación de micas o por transformación de micas o por transformación de caolinita y feldespatos potásicos. Se encuentra en sedimentos que han sufrido diagénesis o metamorfismo de grado muy bajo.

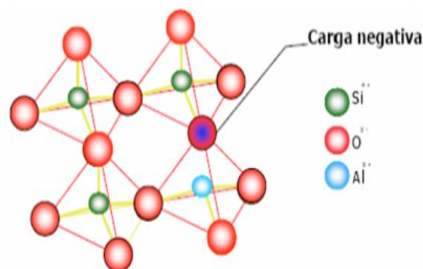
La presencia de illita y caolinita en un material arcilloso, confieren propiedades de plasticidad y resistencia mecánica en seco. La illita durante la cocción presenta una variación muy rápida de la porosidad y aumento brusco de la contracción (AITEM et al.,

2005). A partir de los 400°C experimenta la pérdida del agua de cristalización, pero en este caso a diferencia de la caolinita persiste la estructura cristalina, no obstante aumenta la superficie específica y por lo tanto la reactividad. Entre los 900 °C y los 1000°C se producen cambios cristalográficos y finalmente comienza la vitrificación, donde aparece la mullita aumentando la resistencia mecánica. (Niño, 2006).

**1.2.3 Zeolita.** El termino zeolita fue utilizado inicialmente para designar a una familia de minerales naturales que presentaba como propiedades como el intercambio de iones y la absorción reversible del agua. Esta ultima propiedad dio origen al nombre genérico de zeolita, el cual deriva de dos palabras griegas, zeo: ebulle, y lithos: piedra (Zambrano et al., 2008).

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos, con cationes alcalinos y alcalinotérreos, que presentan una infinidad a estructuras tridimensionales. Al igual que el Cuarzo y los Feldespatos, esta familia pertenece al grupo de los tectosilicatos, por lo tanto, no son arcillas, y presentan una estructura tridimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y octaedros de  $\text{AlO}_4$  que se unen entre sí compartiendo sus átomos (Moreno, 2002; Benavides, 2007). La sustitución de Si (IV) por Al (III) es la responsable de la carga negativa de la estructura lo cual confiere a las zeolitas la propiedad fundamental de intercambiar cationes y absorber moléculas en los canales vacios que resultan de la red tridimensional que forman los tetraedros (Querol et al., 2002).

Figura 2. Balance de carga negativa en la estructura tetraédrica de una zeolita (Querol, et al., 2002).



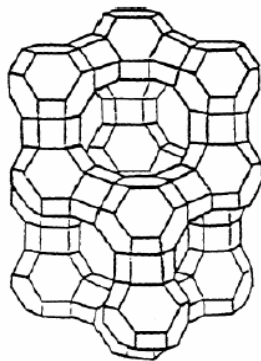
La unión de varios tetraedros (unidades primarias) a través de sus vértices de una amplia variedad de unidades secundarias, las cuales se interconectan formando una gran diversidad de poliédricos o unidades terciarias, que se vuelven a interconectar formando el definitivo retículo tridimensional infinito.

Esta disposición de tetraedros entrelazados, da una relación Si/O de 2/1, y una estructura eléctricamente neutra. No obstante, en la estructura de las zeolitas, algunos de los iones, sí son cargas positivas, son sustituidos por Aluminio trivalente, lo que da una deficiencia de carga positiva según Mumpton (1984), esta carga positiva puede ser neutralizada por la presencia de cationes mono o bivalentes, tales como el  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ , etc.

La composición química de las faujasitas nos propone Mumpton, sería:

$\text{M}/_{2n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , en donde "M" serían los cationes alcalinos o alcalinotérreos; "n" el valor de dicho catión; "x" sería de 2 a 10; "y" oscilaría entre 2 y 7.

Figura 3. Celda unidad faujasita

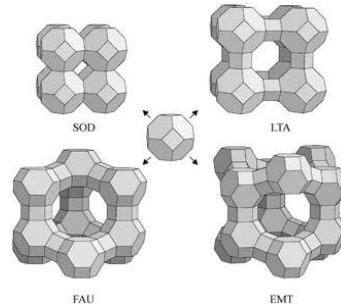


[http://pedia.educdz.com/Encyclopedia\\_of\\_Chemical\\_Physics\\_and\\_Physical\\_Chemistry/c2\\_12.htm](http://pedia.educdz.com/Encyclopedia_of_Chemical_Physics_and_Physical_Chemistry/c2_12.htm).

En cuanto a la estructura, mientras el armazón del Cuarzo y Feldespatos es denso y herméticamente empaquetado, el de las zeolitas es remarcablemente abierto, alcanzando el volumen de vacío en algunas especies hasta del 50%. El armazón de estos minerales, consisten en anchas cavidades abiertas y rellenas por agua, que pueden estar

interconectadas en 1,2 o 3 dimensiones, dando lugar después de una deshidratación, a un cristal permeable con un sistema de canales o posiciones adyacentes a las cavidades para poder ser, posteriormente, intercambiados por otros cationes (BRECK et al.,1974).

Figura 4. Diferentes topologías, marco basado en la jaula de sodalita obtenidos a través de patrones diferentes de conexión.



[http://pedia.educdz.com/Encyclopedia\\_of\\_Chemical\\_Physics\\_and\\_Physical\\_Chemistry/c2\\_12.htm](http://pedia.educdz.com/Encyclopedia_of_Chemical_Physics_and_Physical_Chemistry/c2_12.htm).

### **Características generales de las zeolitas**

- ✓ Diámetro de poro: 2 a 12 Å.
- ✓ Diámetro de cavidades: 6 a 12 Å.
- ✓ Superficie interna catiónica: 0 a 650 meq/100g.
- ✓ Capacidad de adsorción: < 0,35 cm<sup>3</sup>/g.
- ✓ Estabilidad térmica: desde 200 °C hasta más de 1000°C.

### **▪ Propiedades de las zeolitas**

Las propiedades físicas de una zeolita deben de considerarse de dos formas: la primera forma la descripción mineralógica de la zeolita desde el punto de vista de sus propiedades naturales, incluyendo la morfología, hábitos del cristal, gravedad específica, densidad, color, tamaño del cristal o grano, el grado de cristalización, resistencia a la corrosión y abrasión. El segundo desde el punto de vista de su desempeño físico como un producto para cualquier aplicación específica, tomando en cuenta las características de brillantes, color, viscosidad, área superficial, tamaño de partícula, dureza, resistencia al desgaste.

La caracterización de cualquier zeolita siempre incluye la descripción básica de sus características mineralógicas y una evaluación al cambio con el efecto de la humedad las cuales consideradas para las aplicaciones comerciales específicas.

- **Porosidad**

Las zeolitas estructuralmente presentan canales internos, cavidad central de dimensiones moleculares de 3 a 13 nm. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa.

- **La adsorción**

En condiciones ambientales, la cavidad central y los canales internos se encuentran ocupados por moléculas de agua con forma cilíndrica que rodean a los cationes intercambiables. Si la molécula de agua es desplazada a temperatura adecuada, estos serán capaces de adsorber moléculas cuyo diámetro sea inferior al de la cavidad central, es decir, que adsorben algunas moléculas, mientras que a otras no las deja pasar.

- **Hidratación y deshidratación**

Esta propiedad varía en función de la presión, temperatura y la estructura del mineral, siendo el efecto directo endotérmico, y la rehidratación exotérmica.

La importancia de esta propiedad es por qué ocurre sin que se produzca alteración en la estructura del mineral.

- **Intercambio iónico**

El intercambio iónico es una propiedad intrínseca de algunos minerales silicatos cristalinos como arcillas, feldespatos y zeolitas, esto se debe a la sustitución isomórficas de los átomos de silicio de su estructura cristalina por otros átomos. En el caso de las zeolitas esta sustitución ocurre por átomos tetravalentes de aluminio lo que produce una

carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ella. Estos cationes son intercambiables, que también es una manifestación de su naturaleza de estructura cristalina microporosa, pues las dimensiones de sus cavidades y de los cationes que se intercambian determinan el trayectoria del proceso.

En las zeolitas se presenta un comportamiento de intercambio iónico, lo cual depende de varios factores que determinan una mayor selectividad en las zeolitas a determinados cationes: naturaleza de las especies catiónicas, temperatura, concentración de las especies catiónicas en solución, aniones asociados con los cationes en solución, solvente/agua, el solvente (la mayor parte de los intercambios se lleva a cabo en soluciones acuosa, aunque también en solvente orgánico), las características estructurales de las zeolitas (topología de la red) y densidad de la carga de red.

La capacidad de intercambio iónico (C.I.I.) de una zeolita es una magnitud que da una medida del monto de equivalentes de un catión que es capaz de retener por intercambio iónico una masa de zeolita. Esta capacidad está directamente relacionada con el Aluminio presente en la red zeolítico y depende directamente de su composición química (Breck et al., 1974). Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Clarke et al., 1980).

**1.2.4 Aplicaciones de la zeolita.** Las aplicaciones de las zeolitas, se encuentran en función de sus propiedades fisicoquímicas, como su capacidad de intercambio iónico, la adsorción, y la deshidratación como procesos físicos. Las propiedades estructurales tienen un ancho rango de aplicaciones industriales, principalmente basadas en catálisis, separación de gas e intercambiador de iones (Sánchez et al., 1994).

**Catálisis:** las Zeolitas son extremadamente útiles como catalizadores para muchas reacciones importantes con moléculas orgánicas. Durante los años cincuenta se realizaron una serie de hallazgos que han permitido la aplicación de reacciones de craqueo, isomerización y síntesis de hidrocarburos. La principal aplicación industrial son refinamiento del petróleo, producción de fuel e industria petroquímica. Las zeolitas sintéticas son los catalizadores más importantes en las refinerías petroquímicas.

**Capacidad para la separación de gases.** La estructura porosa de las zeolitas puede utilizarse como "tamiz" para moléculas con un cierto tamaño permitiendo su entrada en los poros. Esta propiedad puede cambiarse variando la estructura y así cambiando el tamaño y el número de cationes alrededor de los poros. Las aplicaciones de este tipo son las que tienen lugar dentro del poro incluyendo la polimerización de materiales semiconductores y polímeros conductores para producir materiales con propiedades físicas y eléctricas extraordinarias (HERSHS et al., 1961).

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

El intercambio de iones en una zeolita depende de

- ✓ La naturaleza de las especies catiónicas, del catión, su carga, etc.
- ✓ La temperatura.
- ✓ La concentración de las especies catiónicas en solución.
- ✓ Las especies aniónicas asociadas al catión en solución.
- ✓ El solvente (la mayor parte de los intercambios se lleva a cabo en solución acuosa, aunque también se hace con solvente orgánico).
- ✓ Las características estructurales de la zeolita en particular.

**1.2.5 Síntesis de una zeolita.** Las zeolitas sintéticas son sólidos obtenidos a partir de soluciones acuosas saturadas de composición apropiada en un rango de temperaturas de 600 a 900°C la naturaleza de la zeolita viene determinada principalmente por factores cinéticos. Haciendo variar la composición de las soluciones y las condiciones de reacción es posible sintetizar zeolitas de diferentes estructuras o la misma zeolita con diferentes composiciones químicas (GIUSEPPE et al., 2000).

La metodología que se utilizara en este trabajo es la fusión alcalina seguida por tratamiento hidrotérmico, que se basa en la función a altas temperaturas de una mezcla

de agente alcalino (NaOH o KOH)/materia prima (Ilita) que facilita la formación de zeolitas tipo faujasita durante el tratamiento hidrotérmico después de la función (Keka et al., 2004).

**1.2.6 Difracción de rayos X.** El estudio mineralógico puede realizarse de diversos métodos utilizando una amplia gama de técnicas instrumentales. No obstante, la técnica más empelada es la difracción de rayos X. Esta técnica resulta casi imprescindible a la hora de estudiar los minerales de la arcilla debido al ínfimo tamaño de partícula que presenta este grupo de minerales, por lo general inferior a 8 micras.

Entre las técnicas más utilizadas en la difracción de rayos X se encuentran, el 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 presentan o no es posible obtener en forma de monocristales. Mediante ambas técnicas se pueden establecer los parámetros estructurales de un determinado cristal que es objeto de estudio.

**1.2.6.1 Técnica de monocristal o de cristal único.** La característica común a todas las técnicas llamadas de cristal móvil, es la constituida por un pequeño monocristal, cuyo promedio está comprendido en el intervalo de 0.06 – 0.5 mm, aproximadamente. El monocristal se utiliza montando en un dispositivo goniométrico de precisión con el propósito de hacer posible que el cristal sea ubicado en una dirección previamente seleccionada y a su vez quede convenientemente orientado respecto a la dirección del haz de rayos X incidente, donde la radiación empleada debe ser monocromática.

**1.2.6.2 Técnica de polvo.** En los últimos años la utilidad del método de polvo ha crecido considerablemente y su campo se ha extendido con la introducción del difractómetro de rayos X (Cornelius y Cornelis et al., 1985).

Cuando se coloca un cristal enfrente de un haz de radiación X, un plano se colocara exactamente en el valor correcto de  $\theta$  para reflejar, entonces, si rotamos el cristal alrededor de la radiación del haz incidente de rayos x de tal forma que el plano que causa la reflexión este aun colocado en el ángulo  $\theta$  en relación al haz de rayos X, el haz reflejado describirá un cono con el cristal en el ápice del cono. Sin embargo, cuando no tenemos un cristal si no que tenemos cientos de cristales cada uno de ellos colocado de

tal forma que un plano esta exactamente en el ángulo de reflexión correcto, con respecto al haz incidente, tendremos un ciento de haces incidente 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.

Las ventajas del difractómetro de rayos X y sus características se resumen en alta intensidad difractada, medidas de intensidad con buena precisión, alta resolución en  $2\theta$ , automatización electrónica.

**1.2.6.3 El Difractómetro de polvo.** El Difractómetro de polvo es un instrumento que registra la información de un detector electrónico de radiaciones y es operado con la ayuda de una computadora; este detector está dotado de un sistema de movimiento continuo y uniforme, que le permite deslizarse a lo largo del intervalo angular donde se producen las reflexiones de Bragg. El perfil de difracción sencillamente, aparece formado por una serie de máximos de intensidad distribuidos en función de los valores angulares,  $2\theta$ , de las reflexiones que representan. Las alturas de estos máximos, o más exactamente, su área, constituyen magnitudes representativas de las intensidades de las reflexiones.

- ✓ Las ventajas del difractómetro y sus características se resumen así:
- ✓ Alta intensidad difractada
- ✓ Medidas de intensidad con buena precisión
- ✓ Alta resolución en  $2\theta$
- ✓ Automatización electrónica

**1.2.6.4 Tratamiento de datos.** Un patrón de difracción está constituido a partir de un número de contribuciones las cuales incluye la difracción de longitudes de ondas

deseadas, dispersión y fluorescencia a partir de la muestra y portamuestras. El propósito del tratamiento de datos es extraer los datos útiles a partir del patrón experimental. Los pasos a seguir son: Aislamiento (smoothing), Sustracción del ruido de fondo (background), eliminación de  $K\alpha_2$  y asignación de picos.

**1.2.6.5 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 continua con la búsqueda por comparación con fichas preexistentes en el PDF (Power 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 que sustancia o sustancias corresponden los diagramas de difracción, o cuantitativos, 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 muestras cristalinas mediante sus diagramas de polvo fue Hanawalt en 1936 (Polonio et al., 1981).

**1.2.7 Espectroscopia infrarroja.** La espectroscopia infrarroja se utiliza principalmente para analizar las características vibracional de las moléculas y las estructuras cristalinas. Un espectro en absorción infrarroja presenta un conjunto de bandas características de la estructura del sistema molecular cuyas intensidades se pueden utilizar en el análisis cualitativo y cuantitativo.

**1.2.8 Microscopia electrónica de barrido.** El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfología del material analizado. A partir de e se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas.

Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~100 Å). La gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. Este instrumento permite obtener fotografías tridimensionales por su resolución y profundidad en campo, en dichas fotografías se observa la ultra estructura de la muestra detallando sus características morfológicas y topográficas.

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. 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.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retro dispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas.

**1.2.9 Absorción atómica.** La aplicación analítica de la Absorción atómica se basa fundamentalmente en la fuente de absorción que presentan algunos átomos a longitudes de ondas características, que coinciden con las líneas del espectro de emisión del metal. Este método consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por la atomización de la muestra, la técnica de atomización más usada es la absorción atómica con flama o llama, que nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire acetileno u oxido nitroso-acetileno (Morral et al., 2003).

En la industria de galvanizado, esta técnica es muy útil ya que permite determinar diversos elementos en un amplio rango de concentraciones, la dificultad proviene en la puesta en solución de aleaciones, la que se efectúa por ataque con ácidos fuertes, por ejemplo ácido nítrico. Se determinan normalmente de ciertos metales como: antimonio, cadmio, calcio, cesio, cromo, cobalto, oro, plomo, níquel, entre otros.

Las posibles interferencias que se pueden presentar en la espectroscopia de absorción atómica se clasifican en tres tipos, químicas, de ionización y de matriz (Skoog et al., 1994).

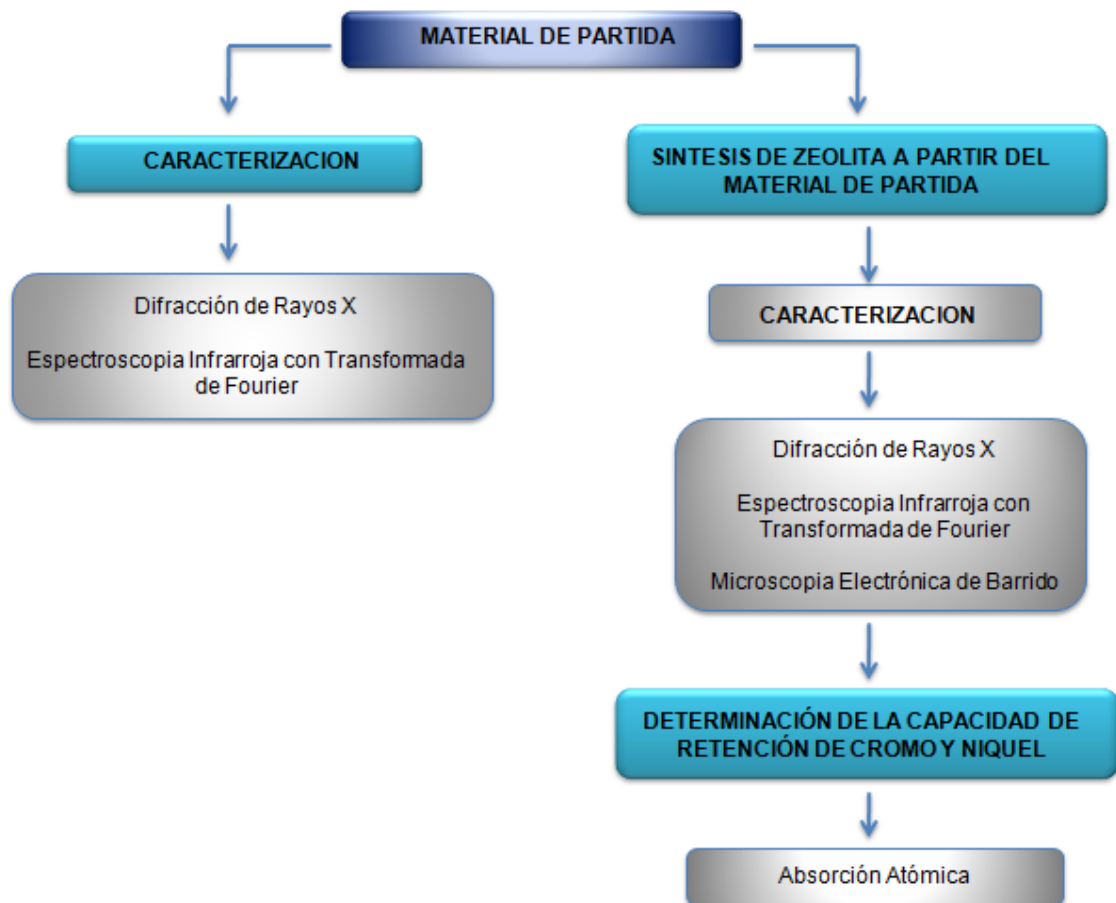
Interferencias químicas, provienen generalmente de la disposición incompleta de los compuestos de los elementos por determinar, por lo tanto los resultados analíticos pueden depender de otros elementos y radicales presentes en la solución, la mayoría de estas interferencias se remueven utilizando una llama de mayor temperatura.

Interferencias de ionización, se producen principalmente cuando una gran parte de los átomos se ionizan y absorben en una línea diferente de radiación que no pasa por el monocromador o que no es emitida por la lámpara. Interferencias de matriz, son cambios en el resultado analítico producido por la naturaleza de la solución. Una concentración dada de un solvente acuoso. Otro efecto de matriz, es el que presenta los sólidos disueltos en la solución. A medida que la solución se concentra, fluye más lentamente por el quemador y se disminuye la absorción.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Se presenta un breve esquema de la metodología utilizada en el desarrollo del presente trabajo (Figura 5).

Figura 5. Esquema general de la metodología.



En este trabajo se sintetizaron y se caracterizaron zeolitas tipo Faujasitas. La síntesis se llevó a cabo mediante el desarrollo del método de fusión alcalina seguido de tratamiento hidrotérmico (Querol et al., 2002). Dependiendo del método se variaron parámetros como cantidad de reactivo, tiempo de reacción y tiempo de calcinación.

Se utilizó como material de partida una fuente de sílice y alúmina (arcilla) en la síntesis de materiales zeolíticos, la cual fue suministrada por la empresa El Macanal, ubicada en el municipio de Oiba en el departamento de Santander.

## 2.1 TRATAMIENTO DEL MATERIAL DE PARTIDA

Se trituró la muestra original de arcilla (ilita) en varios fragmentos para disminuir el tamaño de partícula, se expuso la muestra al sol con el objetivo de eliminar el exceso de agua en su estructura, mediante un mortero de ágata automático y se maceró hasta obtener el material pulverizado.

Se tamizó por medio de un Tamiz Mesh de 63 micras con el fin de obtener el tamaño de partícula adecuado.

Figura 6. a) Material arcilloso (ilita) sólido. b) Tamiz Mesh de 63 micras. c) Mortero de Ágata.



Luego, fueron montadas en un portamuestras mediante la técnica de llenado lateral, para realizarle el análisis mineralógico.

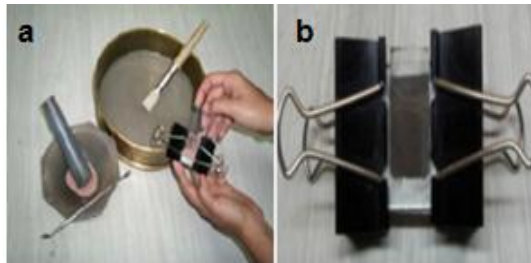
## 2.2 CARACTERIZACION DEL MATERIAL DE PARTIDA

**2.2.1 Caracterización mineralógica por Difracción de Rayos x.** Se realizó la preparación del material de partida (arcilla) para el análisis cualitativo, este procedimiento se llevó a cabo con el fin de conocer las fases presentes e identificar qué tipo de arcilla y sus fases cristalinas exhibía.

### Preparación de la muestra

Una pequeña muestra de aproximadamente 0.3 gramos del material de partida (arcilla) se pulverizó en un mortero de ágata hasta lograr un tamaño de grano uniforme de  $38\ \mu\text{m}$  y se pasó a través de un tamiz de Mesh de 400, por último, fue montada en un porta muestra mediante la técnica de llenado lateral (McMurdie et al., 1982).

Figura 7. a) Montaje mediante la técnica de llenado lateral. b) Portamuestras de llenado lateral



La materia prima fue identificada por difracción de rayos X usando un difractómetro marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB, difractómetro que opera con geometría Bragg- radiación  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $K= 1,5406\ \text{Å}$ ) a 40 kV y 20 mA, y monocromación de grafito, ubicado en el laboratorio de difracción de rayos X de la Universidad Industrial de Santander.

### Toma de datos por DRX

Los datos fueron recolectados por el software acoplado al equipo de DRX obteniéndose los datos de cada muestra como archivos \*.ASC los cuales se transformaron a archivos

\*.DAT para ser analizados por el programa SearchMatch, en el cual se observó los picos obtenidos en los difractogramas, y así mediante una comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD), se identificó las fases cristalinas presentes.

El espécimen seleccionado del material de partida (ilita) fue montado en un portamuestra de aluminio mediante la técnica de llenado lateral. Se realizó en un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB bajo las siguientes condiciones.

Tabla 4. Condiciones de análisis de un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB.

<b>Voltaje</b>	<b>40(kV)</b>
<b>Corriente</b>	30(mA)
<b>Rendijas (Slits) DS</b>	1.0°
<b>RS</b>	0.3mm
<b>SS</b>	1.0°
<b>Muestreo</b>	0.02° 2theta
<b>Rango de Medición</b>	2°-70° 2theta
<b>Radiación</b>	CuK $\alpha$ 1
<b>Monocromador</b>	Grafito
<b>Detector</b>	Centelleo
<b>Tipo de barrido</b>	a pasos
<b>Tiempo de muestreo</b>	0.7 segundos

El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

**Figura 8. Difractómetro de Rayos X**



## Tratamiento de datos

Una vez tomados los datos de difracción para el material de partida (arcilla), fue sometido a una serie de correcciones que implicaron aislamiento de perfil, eliminación del ruido de fondo (Background), eliminación de las líneas de difracción producidas por  $K\alpha_2$  y localización de los picos calculando el ancho máximo de la altura media (FWHM) para cada uno, por medio del programa POWERX (Dong et al., 1998).

**2.2.2 Análisis de infrarrojo.** Los análisis se realizaron en el laboratorio de análisis instrumental mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), utilizando un espectrómetro marca Bruker modelo Tensor 27 a 16 scans y  $2\text{ cm}^{-1}$  de resolución, fueron de tipo cualitativo. Para hacer este tipo de análisis fue necesario obtener el espectro más adecuado de la muestra de material de partida (ilita) y sus productos zeolíticos (faujasita). Complementariamente se evaluaron las características estructurales de los materiales a través de la Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (IR) en un espectrómetro FTIR 8400 en modo de transmitancia en un rango de frecuencia comprendido entre  $400\text{cm}^{-1}$  y  $4.000\text{cm}^{-1}$ .

La muestra sólida del material de partida y sus productos zeolíticos se mezcló con bromuro de potasio (KBr) puro y se maceró en un mortero de ágata hasta que se obtuvo un polvo fino. La relación en peso de la muestra a KBr y las muestras sólidas fue de 1:100 muestra/KBr. Una pequeña porción del polvo obtenido, se colocó en un portador de muestra para preparar pastillas empleando para ello una prensa, obteniéndose una pastilla homogénea y finísima, se colocó en una placa para muestras evitándose la contaminación de la pastilla. Se realizó con el fin de conocer los enlaces y grupos funcionales del material de partida (arcilla), y los cambios obtenidos con el proceso de activación con NaOH para la formación de zeolita tipo Faujasita. El estudio del espectro infrarrojo de las muestras sólidas solo se tuvo en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional, lo que hizo posible la caracterización de los principales grupos funcionales de la estructura molecular del compuesto.

### 2.3 SÍNTESIS DE LA ZEOLITA TIPO FAUJASITA

Una vez conocida el tipo de arcilla, las fases mineralógicas, los grupos funcionales, se procedió a realizar la obtención de zeolita tipo Faujasita. El procedimiento de la síntesis se llevó inicialmente por fusión alcalina seguida de tratamiento hidrotérmico, utilizando como agente activante hidróxido de sodio (NaOH). Adicionalmente, se estudió la influencia de la temperatura y el tiempo de reacción efectuado en el tratamiento hidrotérmico de la zeolitización (Keka et al., 2004; Ríos et al., 2008a).

En un mortero de porcelana se mezcló 36g de hidróxido de sodio (NaOH) seco sólido con 30 g arcilla (ilita) con relación de 1.2 (g de activador alcalino / g de materia prima) durante 10 min., la mezcla se transfirió a tres crisoles de porcelana para llevarlo a una estufa a 600°C por 1 hora, se obtuvo 68g de producto alcalino fusionado, el cual se dejó en reposo durante 3 horas y en un vaso de precipitados de 500 ml se disolvió 340ml de agua destilada con una relación de 1:5 (5ml de agua destilada / 1g producto alcalino fusionado), inmediatamente se trasladó la mezcla a un agitador magnético y se agitó por 30 minutos hasta obtener la homogenización de los hidrogeles.

Se transfirió la mezcla en 4 recipientes con tapa de politetrafluoroetileno PTFE (Teflón) de 200 mL y se dejaron reposar durante 24 horas a temperatura ambiente. Se llevó los reactores a una mufla calibrada a 80°C bajo condiciones estáticas por tiempos de reacción de 6, 12, 24, 48, 72, 96 horas. Una vez terminado el proceso de calentamiento el material obtenido se filtró con agua destilada hasta un pH neutro, posteriormente el filtrado se llevó a una estufa precalentada a 60°C durante una 1 hora, finalmente se pesó el material y se guardó en bolsas plásticas herméticamente selladas, obteniéndose el material zeolítico.

Figura 9. a) Crisoles de porcelana con la mezcla del material de partida con Hidróxido de Sodio. b) Estufa con las muestras a una temperatura a 600°C. c) Recipientes de PTFE (Reactores).

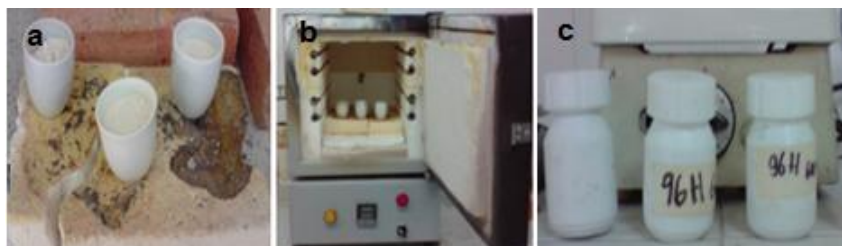
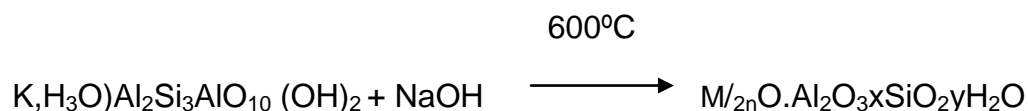


Tabla 5. Condiciones de síntesis y productos zeolíticos.

	Relación ilita/act. Alc.	Fusión alcalina		Relación producto fusionado/agua	Tiempo de Envejec. t (h)	Tratamiento Hidrotermico		Productos sintetizados
		T (°C)	t (h)			T (°C)	t (h)	
1	1.0 : 1.2	600	1	1.0 : 5.0	24	80	6	Faujasita
2	1.0 : 1.2	600	1	1.0 : 5.0	24	80	12	Faujasita
3	1.0 : 1.2	600	1	1.0 : 5.0	24	80	24	Faujasita
4	1.0 : 1.2	600	1	1.0 : 5.0	24	80	48	Faujasita
5	1.0 : 1.2	600	1	1.0 : 5.0	24	80	72	Faujasita
6	1.0 : 1.2	600	1	1.0 : 5.0	24	80	96	Faujasita

### 3.3.1 Proceso de formación de la zeolita tipo Faujasita

Los mecanismos de reacción que se presentaron en la síntesis de faujasita a partir de ilita por medio de la función catalítica previo a la reacción hidrotermal, se puede observar con la siguiente reacción (Querol et al., 2002),



Nuestro objetivo es destruir la estructura de los materiales iniciales, separar los tetraedros de silicio y los octaedros de aluminio y posteriormente volverlos a cristalizar. De hecho, esta cristalización solo es un nuevo reacomodamiento de los octaedros de aluminio y los tetraedros de silicio que constituyen los compuestos iniciales. La síntesis hidrotérmica de las zeolitas puede ser descrita como periodo de inducción, nucleación y crecimiento del cristal (Cindy et al., 2005).

El periodo de inducción se refiere específicamente al tiempo en que ocurre el inicio de la reacción y el punto donde el producto cristalino es detectado. Con el tiempo inicial empieza el proceso de preparación del gel en 0 minutos y finaliza a las 96 horas, la cual fue detectada por la técnica de difracción de rayos X, posteriormente ocurre la nucleación y el crecimiento del cristal.

Los reactivos amorfos que contienen sílice y alúmina son mezclados con una fuente de cationes, en medios básicos, es decir, a un pH alto en este caso con NaOH, las partículas de soluto están distribuidas homogéneamente en el disolvente. Debido a que la síntesis se llevó a cabo a partir de arcilla con gran cantidad de material amorfo y el producto obtenido permanece con gran cantidad de este. Se desconoce la composición exacta de la faujasita sintetizada y su relación Si/Al. Se observa que la solución resultante se vuelve turbia, ahora el líquido es gelatinoso y viscoso, se ha formado un gel.

La estructura del gel se debe a una reacción en la cual se formaron las moléculas grandes a partir de muchas moléculas pequeñas (polimerización). La composición y la estructura del gel polimerizado hidratado están controladas por el tamaño y la estructura de las especies iniciales en las soluciones de silicato que conducen a diferentes estructuras del gel y por lo tanto a diferencias mayores en las fases zeolíticas producidas.

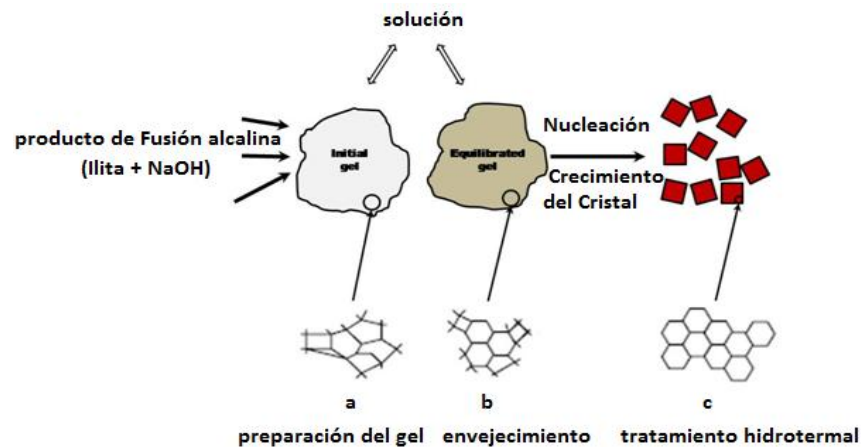
Los geles típicos se preparan a partir de aluminato de sodio, silicato de sodio e hidróxido de sodio, debido a que son solubles, durante la cristalización del gel, los iones de sodio y los componentes aluminato y silicato se acomodan paulatinamente y tienden a la estructura ordenada de un cristal, lo cual se debe a la de polimerización del gel debido a los iones hidroxilos  $(OH)^{1-}$  presentes en la mezcla reactiva.

Al calentar el gel de reacción por un tiempo prolongado se da el crecimiento de los cristales de Faujasita. Debido a que el material de partida presenta además de sodio otros metales, estos hacen parte de los silicatos formados en el paso de fusión y pueden formar parte de la estructura de la zeolita sintetizada.

Posteriormente se produce la formación de núcleos, que son pequeños cristales que a su vez sirven de base para que se formen los cristales grandes de zeolita. La nucleación es la transición de fase por el que el volumen crítico de un gel semiordenado se transforma en una estructura compacta y ordenada para formar un centro de crecimiento viable de la cual la red cristalina pueda propagarse. Estos núcleos, como en cualquier proceso de este tipo, crecen durante el periodo de cristalización. Como en los geles supersaturados se forma un gran número de núcleos cristalinos, el producto final consiste en un polvo finamente dividido en pequeños cristales usualmente de solo unas cuantas micras.

A medida que transcurre el tiempo el material amorfo que se encuentra en reacción es reemplazado por una cantidad de cristales, el crecimiento del cristal se produce durante el tratamiento hidrotérmico, ya que depende de la temperatura, pero en algunos casos también depende de la composición de los reactivos de la reacción. Para la zeolita tipo Faujasita, la tasa de formación decrece con el incremento en el contenido de sílice del producto sintetizado los cuales son recuperados por medio de filtración al vacío, lavado y posteriormente secados.

Figura 10. Metodología del proceso de formación de la zeolita tipo faujasita



La naturaleza de la zeolita obtenida queda determinada por las condiciones de la síntesis por ejemplo las concentraciones de los reactivos, el pH, el tiempo, la temperatura y la naturaleza de los reactivos. Dependiendo de la razón de molaridad inicial  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  se predice el tipo de zeolita que se obtiene.

Las zeolitas son conocidas como materiales útiles que contienen una gran área superficial específica y capacidad de intercambio catiónico (CEC). Por esta razón, varios autores han experimentado en la síntesis de zeolitas a partir de material arcilloso que contienen Si y Al con soluciones alcalinas (principalmente soluciones de NaOH y KOH) y la posterior precipitación del material zeolítico (Querol et al., 2002).

## **2.4 CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS ZEOLITICOS**

La caracterización de los productos zeolíticos se llevó a cabo por medio de las técnicas de Difracción de Rayos X, Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier que fueron descritas anteriormente en la caracterización del material de partida.

**2.4.1 Análisis por Espectroscopia de Absorción Atómica.** Para la cuantificación del contenido de Cromo (Cr) y Níquel (Ni) en las muestras provenientes de la empresa de galvanizados del área metropolitana de Bucaramanga, se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica marca PERKIN-ELMER que se encuentra ubicado en laboratorio de instrumental de la universidad industrial de Santander.

Los parámetros utilizados para el análisis por medio de absorción atómica se muestran en la tabla 6. Las mediciones se realizaron de acuerdo con las condiciones estándar que recomienda el manual del espectrofotómetro de absorción atómica. Con la información suministrada a través de este manual, nos permitió preparar las soluciones patrón para realizar la curva de calibración, con el objetivo de determinar la concentración de  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  en las muestras.

Tabla 6. Parámetros de Absorción Atómica para el Cr y Ni.

	<b>Cromo</b>	<b>Níquel</b>
<b>PARAMETRO</b>	DATOS	DATOS
<b>Longitud de onda</b>	357.8 nm	232.1 nm
<b>Sensibilidad</b>		
<b>Rango lineal</b>	5 mg/L	5 mg/L
<b>Mezcla de gases</b>	Aire-Acetileno	Acetileno-Aire
<b>Lámpara de Cátodo hueco</b>	Cr	Ni
<b>Interferencias</b>	Hierro y Níquel	

Fuente: Perkin-Elmer

**2.4.2 Procedimiento en la preparación de las soluciones patrón del Cromo (Cr) y Níquel (Ni).** Se prepararon las curvas de calibración partiendo de dos concentraciones estándar suministradas por la Merck de 1000 (mg/L ) de Cr<sup>+3</sup> y Ni<sup>+2</sup>.

Se tomó inicialmente una alícuota de 10 mL de las soluciones estándar, luego se adicionó en un matraz y se aforó a 100 mL con agua destilada, obteniéndose la concentración final por medio de la ecuación:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \quad \text{ecuación 1}$$

Donde c1, c2, v1 y v2 son las concentraciones y volúmenes iniciales y finales de los iones en solución.

$$1000 \text{ mg/L} \times 10 \text{ ml} = C_2 \times 100 \text{ ml}$$

$$C_2 = 100 \text{ mg}$$

Por lo tanto la concentración final de Cr<sup>+3</sup> y Ni<sup>+2</sup> fue de 100 mg.

La preparación de las curvas de calibración se realizó dentro de las normas establecidas para los rangos de concentración de Cr<sup>+3</sup> y Ni<sup>+2</sup>.

Se tomaron once alícuotas de 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 y 5.0 mL de las soluciones estándar para preparar las curvas de calibración de  $\text{Cr}^{+3}$  y  $\text{Ni}^{+2}$  se transfirieron a un matraz, se adiciono 0,5 mL de Acido Nítrico concentrado ( $\text{NH}_0_3$ ) y se aforó a 100 mL con agua destilada, respectivamente.

Para obtener la concentración de cada una de las soluciones de  $\text{Cr}^{+3}$  y  $\text{Ni}^{+2}$ , se determinó por la ecuación 1. Después de obtener las concentraciones finales del patrón de  $\text{Cr}^{+3}$  y  $\text{Ni}^{+2}$ . se llevaron al espectrómetro de adsorción atómica para obtener la Absorbancia de cada solución patrón y así hallar la curva de calibración, ajustando primero la línea base y pasando el blanco de calibración, se obtuvieron las absorbancias correspondientes para cada solución patrón registrándolas en las tablas 7 y 8, con el fin de encontrar la concentración de los efluentes de la empresa del galvanizado.

Tabla 7. Datos de absorbancia y concentración del patrón de  $\text{Cr}^{3+}$

Conc. (mg/L)	Absorbancia
0	0
0,5	0,029
1	0,049
1,5	0,072
2	0,091
2,5	0,11
3	0,128
3,5	0,149
4	0,178
4,5	0,197
5	0,215

Figura 11. Grafica de la Curva de calibración del patrón de Cr<sup>3+</sup>

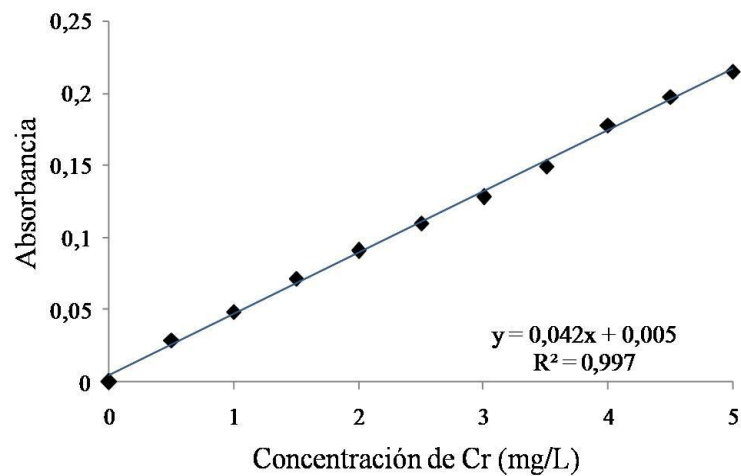
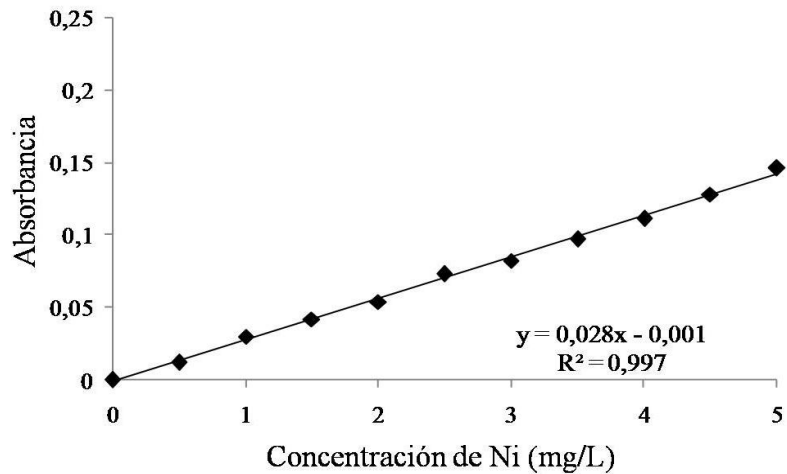


Tabla 8. Datos de absorbancia y concentración del patrón de Ni<sup>2+</sup>

Conc. (mg/L)	Absorbancia
0	0
0,5	0,012
1	0,03
1,5	0,042
2	0,054
2,5	0,073
3	0,082
3,5	0,097
4	0,111
4,5	0,128
5	0,146

Figura 12. Grafica de la Curva de calibración del patrón de Ni<sup>2+</sup>



#### 2.4.3 Determinación de la concentración de las muestras problemas de Cr<sup>+3</sup> y Ni<sup>+2</sup>.

Para encontrar la concentración de las muestras problemas de Cr<sup>+3</sup> y Ni<sup>+2</sup> suministradas por la empresa de galvanizado, se realizó dentro de las normas sugeridas por la Merck.

Inicialmente se tomó una alícuota de 10 mL, tanto de la muestra de Cr<sup>+3</sup> como de Ni<sup>+2</sup>, se adicionó en un matraz y se aforó a 100 mL con agua destilada. De la muestra anterior se tomaron siete alícuotas de 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 y 5.0 mL, se llevó a un matraz, se adicionó 1 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y se aforó a 100 mL con agua destilada.

Se llevó al espectrómetro de adsorción atómica para obtener la Absorbancia de cada muestra problema.

Tabla 9. Datos de absorbancia y concentración de los efluentes contaminados con  $\text{Cr}^{+3}$  y  $\text{Ni}^{+2}$ .

#	Vol. (ml)	Cromo	Níquel
		Absorbancia	Absorbancia
1	0	0	0
2	0,5	0,027	0,019
3	1	0,068	0,038
4	2	0,112	0,079
5	3	0,154	0,105
6	4	0,202	0,141
7	5	0,247	0,167

Teniendo los valores de la Absorbancia de las muestras problema de  $\text{Cr}^{+3}$  y  $\text{Ni}^{+2}$  se utilizó la ecuación de las curvas de calibración para hallar la concentración de cada una.

La ecuación de la recta de la curva de calibración del  $\text{Cr}^{+3}$ .

$$y = 0,042x + 0,005$$

Donde y es la absorbancia y x es la concentración desconocida de la muestra, despejando x, se obtiene

$$x = \frac{y - 0,005}{0,042}$$

La ecuación de la recta, de la curva de calibración de  $\text{Ni}^{+2}$

$$y = 0,028x - 0,001$$

Donde y es la absorbancia y x es la concentración desconocida de la muestra, despejando x, se obtiene

$$x = \frac{y + 0,001}{0,028}$$

Pero, como inicialmente se utilizó un factor de dilución, cada concentración (x) hallada anteriormente, se multiplicó por un volumen de dilución (200, 100, 50, 33, 25, 20) determinando las concentraciones de las muestras problema de  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ , que se registraron en las tablas 10 y 11.

Tabla 10. Datos de concentración de la muestra de  $\text{Cr}^{3+}$

	<b>Absorbancia</b>	<b>x</b>	<b>Conc mg/L</b>
<b>1</b>	0	0	0
<b>2</b>	0,027	0,4216 x 200	84,31
<b>3</b>	0,068	1,4265 x 100	142,65
<b>4</b>	0,112	2,5049 x 50	125,25
<b>5</b>	0,154	3,5343 x 33	117,81
<b>6</b>	0,202	4,7108 x 25	117,7
<b>7</b>	0,247	5,8137 x 20	116,3

Tabla 11. Datos de concentración de la muestra de  $\text{Ni}^{2+}$

	<b>Absorbancia</b>	<b>x</b>	<b>Conc. mg/L</b>
<b>1</b>	0	0	0
<b>2</b>	0,018	0,5534 x 200	118.58
<b>3</b>	0,036	1,2648 x 100	134.39
<b>4</b>	0,078	2,9249 x 50	148.22
<b>5</b>	0,102	3,8735 x 33	130.70
<b>6</b>	0,142	5,4545 x 25	135.41
<b>7</b>	0,167	6,4427 x 20	128.85

Se puede observar que las concentraciones de la muestra problema de cromo se calculadas en las soluciones 5, 6 y 7 tienen una concentración aproximadamente de 117 mg/L, por lo que solo tenemos en cuenta dichas concentraciones, encontrando así una relación promedio de la concentración real de la muestra de  $\text{Cr}^{3+}$ .

$$\text{Concentración} = \frac{117,81 + 117,7 + 116,3}{3} = 117.3 \text{ mg/L}$$

Por lo tanto, encontramos que la concentración de la muestra de  $\text{Cr}^{3+}$  es de 117.3 mg/L

Observando las concentraciones de las soluciones de la muestra de níquel se encontró que las soluciones 2 y 4 se salen del promedio general, por lo que solo tenemos en cuenta las concentraciones de las soluciones 3, 5, 6 y 7 por lo que procedimos a determinar un promedio y encontrar la concentración real de la muestra de Níquel.

$$\text{Concentración} = \frac{134.39 + 130.70 + 135.41 + 128.85}{4} = 132.3 \text{ mg/L}$$

Por lo tanto, encontramos que la concentración de la muestra de  $\text{Ni}^{+2}$  es de 132.3 mg/L.

#### **2.4.4 Determinación de la capacidad de remoción en las muestras de $\text{Cr}^{+3}$ y $\text{Ni}^{+2}$**

Para la determinación de la capacidad de remoción de cromo y níquel se utilizó dos muestras provenientes del proceso de galvanizado, las cuales se les determinó la concentración por separado utilizando el procedimiento descrito en el ítem anterior, la muestra que contenía  $\text{Cr}^{3+}$  presentó una concentración de 117.3 mg de Cr/L y la muestra de  $\text{Ni}^{+2}$  presentó una concentración de 132.3 mg de Ni/L, se evaluaron bajo los mismos parámetros, variando la cantidad de adsorbente (0,25 y 0,5 gramos) y el tiempo de agitación, manteniendo constante el volumen de la muestra ( 50 mL), la temperatura (25 °C) y la velocidad de agitación (10 rpm), los parámetros utilizados fueron escogidos con el fin de trabajar en condiciones ambiente, y minimizar al máximo el impacto ambiental.

Inicialmente se transfirió 50 mL de la muestra de Cromo con una pipeta graduada, se llevó a un frasco con 0,25 gramos de zeolita tipo faujasita pesada previamente en una balanza analítica marca Mettler Toledo AB204 con capacidad mínima de 10 mg y capacidad máxima de 210 gramos. La mezcla se agitó manualmente para homogeneizarla, se trasladó a un Sheaker marca BIOT-04 (GFL) para efectuar la agitación durante 5 minutos.

Figura 13. a) Muestras de  $\text{Cr}^{+3}$  y  $\text{Ni}^{+2}$ . b) Muestras de  $\text{Cr}^{+3}$  y  $\text{Ni}^{+2}$  en el Sheaker. c) Peachímetro con muestras de  $\text{Cr}^{+3}$  y  $\text{Ni}^{+2}$  d) Conductímetro con muestras de  $\text{Cr}^{+3}$  y  $\text{Ni}^{+2}$



Posteriormente, la mezcla de la muestra de  $\text{Cr}^{3+}$  y faujasita fue filtrada por medio de la técnica de filtración por gravedad y depositada en un pastillero de ámbar de 180 gramos (Pet), luego se midió el pH en un peachímetro marca Schott Instrument y la conductividad en un conductímetro marca Metrohm ubicados en el laboratorio Gimba (Grupo de Investigación en Minerales Biohidrometalurgia y Ambiente) en la sede de Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander.

La mezcla se llevó a refrigeración para ser trasladada al Laboratorio de Instrumentación de la escuela Química de la Universidad Industrial de Santander, para determinar la capacidad de remoción de la zeolita tipo faujasita en la muestra de  $\text{Cr}^{3+}$  por medio de la técnica de absorción atómica en un espectrómetro de absorción atómica marca Perkin-Elmer.

Este procedimiento se utilizó para la cantidad de adsorbente de 0,25 y 0,5 gramos respectivamente y los tiempos empleados de agitación fueron de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 120, 240, 360, 720 y 1440 minutos para dichas cantidades.

Para la remoción de la zeolita tipo Faujasita en la muestra de Níquel tomada en el laboratorio se realizó con el siguiente procedimiento.

Se tomó inicialmente 50 mL de la muestra de Níquel con una pipeta graduada, se transfirió a un frasco con 0,25 gramos de zeolita tipo faujasita pesada previamente en una

balanza analítica marca Mettler Toledo AB204 con capacidad mínima de 10 mg y capacidad máxima de 210 gramos.

La mezcla se agitó manualmente para homogeneizarla, se trasladó a un Sheaker marca BIOT-04 (GFL) para efectuar la agitación durante 5 minutos. Posteriormente, la mezcla de la muestra de Ni y Faujasita fue filtrada por medio de la técnica de filtración por gravedad y depositada en un frasco, luego se midió el pH en un peachímetro marca Schott Instrument y la conductividad en un conductímetro marca. La mezcla se llevó a refrigeración para ser trasladada al Laboratorio de Instrumentación de la escuela Química de la Universidad Industrial de Santander, para determinar la capacidad de remoción de la zeolita tipo faujasita en la muestra de Níquel por medio de la técnica de absorción atómica en un espectrómetro de absorción atómica marca Perkin-Elmer.

Este procedimiento se utilizó para cantidad de adsorbente de 0,25 y 0,5 gramos respectivamente y los tiempos empleados de agitación fueron de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 120, 240, 360, 720 y 1440 minutos para dichas cantidades.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presenta los resultados obtenidos en la parte experimental.

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA

Los sólidos sintetizados fueron estudiados por la técnica de Difracción de Rayos X, Espectroscopia de Infrarrojo y Microscopia Electrónica de Barrido con el propósito de seguir la transformación del material arcilloso (ilita) al sólido de interés Faujasita Sódica.

**3.1.1 Caracterización mineralógica por Difracción de Rayos x.** La zeolita se identificó eficientemente por DRX, esta técnica utiliza la interferencia de los rayos X originado por la red cristalina, los rayos que parten del ánodo del tubo de rayos X, rayos primarios inciden sobre el cristal por efectos de los mismos, empiezan a oscilar y emitir rayos de la misma longitud de onda pero de intensidad menor denominados secundarios. Utilizando la difracción de estas emisiones en el aparato de difractor de rayos X se puede determinar la cristalinidad que tiene la sustancia e identificarla.

Se muestra el difractograma de rayos X del material de partida para pequeños ángulos de Bragg. Los picos principales de la arcilla estudiada corresponden a la fase cristalina Iilita  $(K,H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ , indicando un alto grado de cristalinidad para la ilita.

La muestra corresponde a una arcilla ilita de tipo filosilicato con presencia de otros minerales. También se encontró en menor proporción las fases cristalinas de cuarzo  $(SiO_2)$ , Anatasa  $(TiO_2)$  y Caolinita  $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ .

Figura 14. Perfil de Difracción de Rayos X del material de partida (ilita). En la tabla, se observa las fases cristalinas de Cuarzo, Anatasa, ilita, Caolinita con su respectiva estructura del difractograma del material de partida.

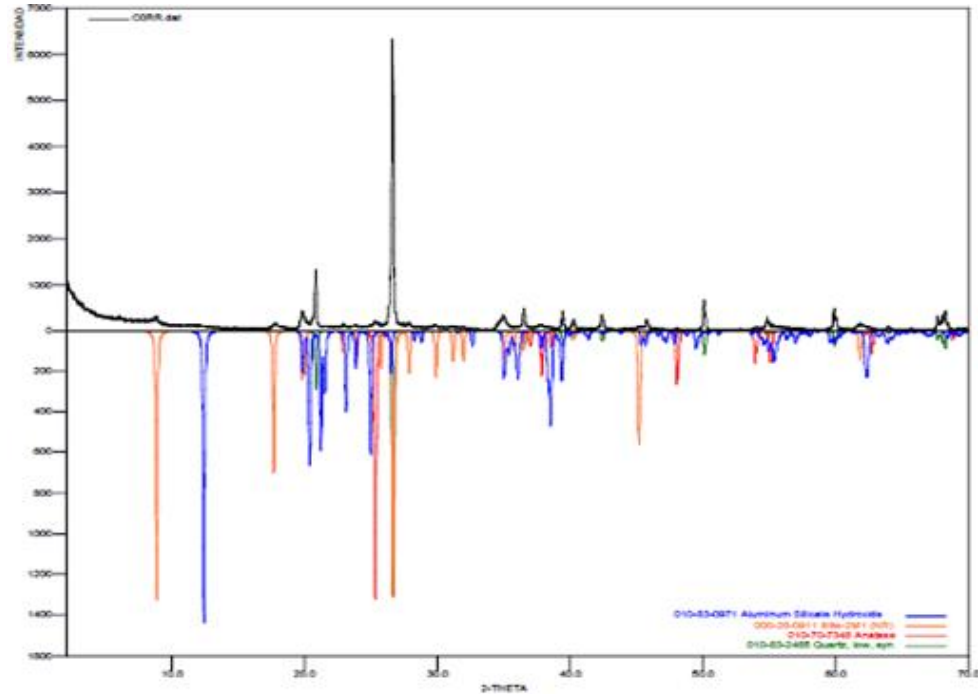
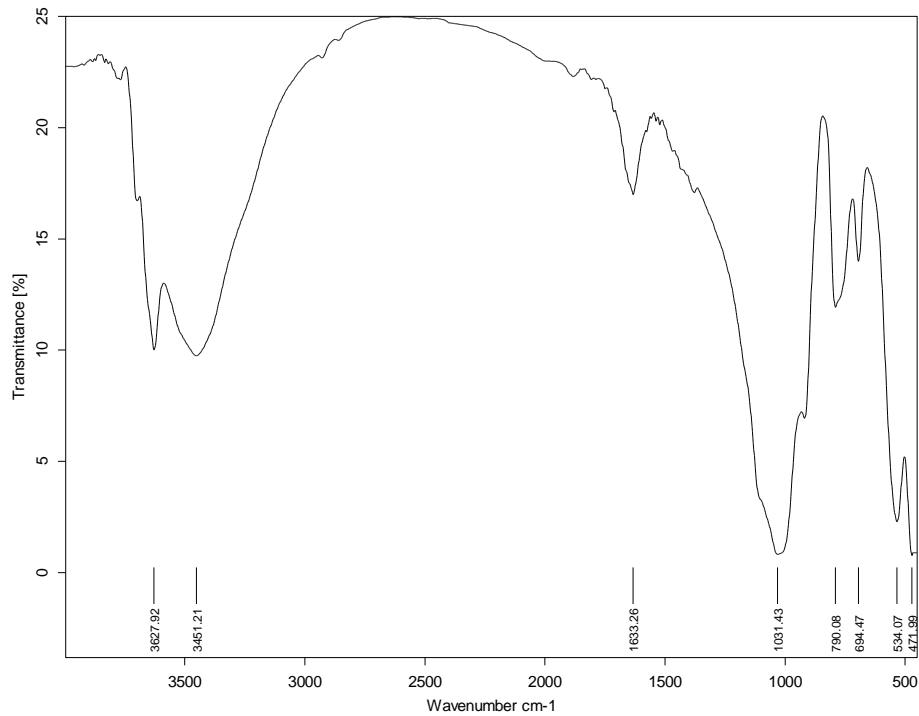


Tabla 12. Fases cristalinas del material arcilloso.

NOMBRE	FASE CRISTALINOS	Color
Cuarzo	$\text{SiO}_2$	Verde
Anatasa	$\text{TiO}_2$	Rojo
ilita	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	Naranja
Caolinita	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	Azul

**4.1.2 Análisis por Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier.** En la figura 15. se presenta el espectro infrarrojo para el material de partida. Comparando la posición de las bandas de absorción observadas en el espectro se puede realizar la asignación y comprobación de los grupos moleculares presentes en nuestro material de partida. La ilita es un filosilicato o silicato laminar cuya fórmula química es  $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$ .

Figura 15. Espectro de infrarrojo del material de partida ilita.



El espectro del material de partida muestra las bandas características de las fases aluminosilicatos y  $\alpha$ -cuarzo entre las regiones ( $420-550\text{ cm}^{-1}$ ) y ( $900-1200\text{ cm}^{-1}$ ), respectivamente. Las bandas comprendidas entre las regiones de  $1200$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  se asocian a las vibraciones de Flexión del O-H, Si-O y Al-O. Presenta una banda intensa alrededor de  $1031.43\text{ cm}^{-1}$  se asociada con la vibración de estiramiento asimétrico Si-O-Si y se asignó con el modo de estiramiento de T-O (T=Si, Al).

Presenta una banda característica alrededor de  $790.08\text{ cm}^{-1}$  asignada a las vibraciones de conexión de Si-O-Si característica a las bandas del cuarzo. La banda presente en  $694.47\text{ cm}^{-1}$  se asocia a las vibraciones de tensión asimétrica de Si-O y Al-O y la banda alrededor de  $534.07\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los anillos dobles que se encuentra en el material de partida. La banda de absorción alrededor de  $471.99\text{ cm}^{-1}$ , asociada a las vibraciones de flexión y asignada a modos de flexión de T-O (T=Si, Al) (Jiang et al., 2009).

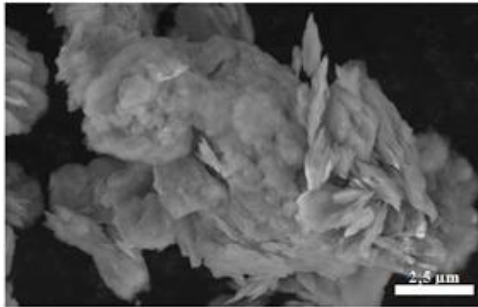
Las bandas entre las regiones de  $1600$  y  $3700\text{ cm}^{-1}$  se puede asignar a la presencia de la molécula del agua. Presenta una banda de intensidad media alrededor de  $3627.92\text{ cm}^{-1}$  se

puede atribuir a los enlaces de hidrogeno de la molécula de agua a la superficie del oxígeno (Perraki y Orfanoudaki, et al., 2004).

La banda amplia de  $3451.21\text{ cm}^{-1}$  asociadas con la vibración de tensión de los grupos octaédricos O-H y otra alrededor de  $1633.26\text{ cm}^{-1}$  asociadas a la vibración de Flexión del O-H, debidas a las moléculas del  $\text{H}_2\text{O}$  que se encuentra presente en el material de partida ilita (Correos y Boreret al., 2002).

**3.1.3 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).** La imagen tomada con el microscopio electrónico de barrido (MEB) presentada en la Figura 16, se obtuvo con el fin de investigar la morfología del material de partida obtenida a través de la síntesis de ilita por medio de la fusión alcalina previa al tratamiento hidrotérmico.

Figura 16. Imagen de SEM del material de partida ilita



En esta la imagen de SEM, del material de partida ilita, se observan cristales alargados exhibiendo el sistema monoclinico prismático de dicha arcilla.

## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS ZEOLITICOS

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

**3.2.1 Caracterización mineralógica por Difracción de Rayos x.** Luego de la reacción de este material arcilloso en una solución alcalina con relación 1:2, los cambios más importantes en los perfiles de Difracción de Rayos X son la reducción de la intensidad de los picos característicos del material de partida y la aparición de los picos correspondientes a materiales zeolíticos con el tiempo, los cuales aumentan en intensidad a medida que avanza la reacción.

El tratamiento que se le aplicó al material de partida para obtener la zeolita requerida fue el mismo, solo se modificó el tiempo de monitoreo que fue de 48, 72 y 96 horas a una temperatura constante de 80°C, a partir del producto zeolítico obtenido se caracterizó por medio de Difracción de Rayos X para encontrar la zeolita que presentara mejor las fases cristalinas.

Los perfiles de Difracción que arrojó por esta técnica de análisis se observó que presentaba las fases de silicato de sodio, aluminosilicatos y cuarzo que son fases pertenecientes a la Faujasita Sódica y dichas fases cristalinas se observaron mejor en el difractograma obtenido a 80°C y tiempo de reacción de 96 horas.

Como se puede observar en la figura 19, al aumentar el tiempo de reacción a 96 horas y a una temperatura constante de 80°C, ocurre la transformación total del material de partida a Faujasita sódica a partir de la activación química por el método de fusión alcalina seguido de un tratamiento térmico, ocurriendo en este caso la formación completa de las fases cristalinas de silicato de sodio y aluminosilicatos, y formar la zeolita deseada.

Figura 17. Perfil de difracción de rayos X de la faujasita a 80°C y 48 horas.

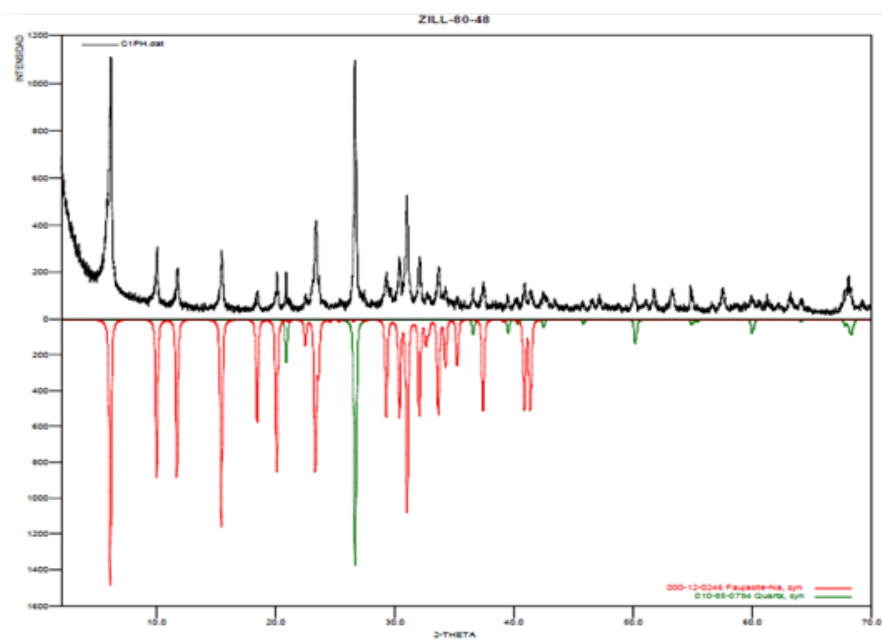
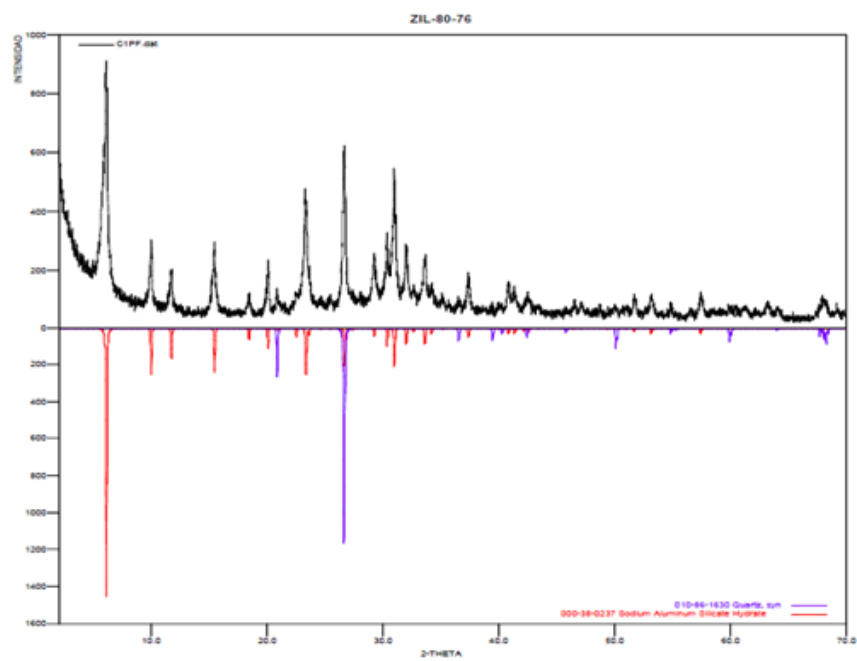


Figura 18. Perfil de difracción de rayos X de la faujasita a 80°C a 72 horas.



Como se puede observar en la figura 17, a una temperatura de 80°C y un tiempo de reacción de 48 horas, existe poca transformación de la ilita al solido de interés, ya que en el difractograma correspondiente, se puede notar que el material obtenido es amorfo, aunque se observan algunas reflexiones de baja intensidad correspondiente a la Faujasita Sódica debido al poco tiempo de reacción, lo cual no fue suficiente para formar la zeolita deseada. En la figura 18 se presenta el difractograma que se obtuvo de la formación intermedia de la faujasita a condiciones de 80 °C y tiempo de reacción de 72 horas. Mientras que en la figura 19 se observa el difractograma con las mejores condiciones de cristalización de la Faujasita sódica a 80 °C y un tiempo de reacción de 96 horas y se muestran en la tabla 13 sus fases cristalinas.

Figura 19. Perfil de difracción de rayos X de la zeolita de la faujasita a 80°C y 96 horas

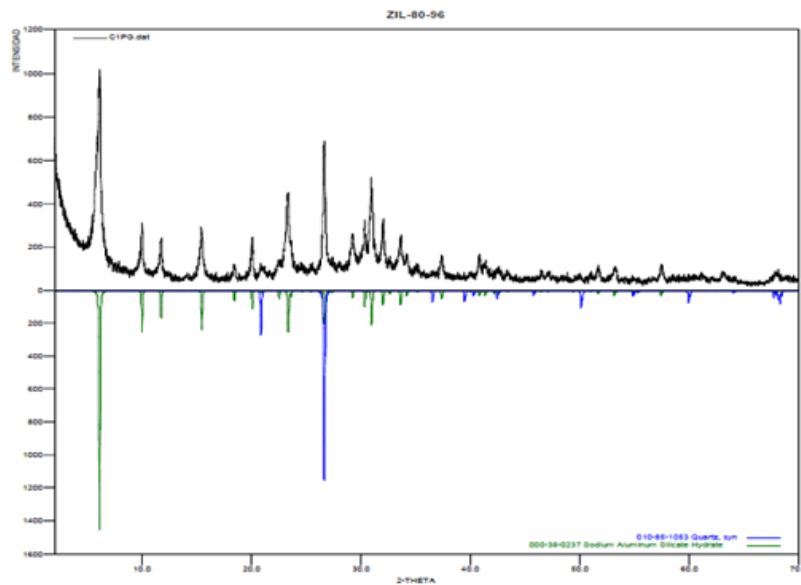
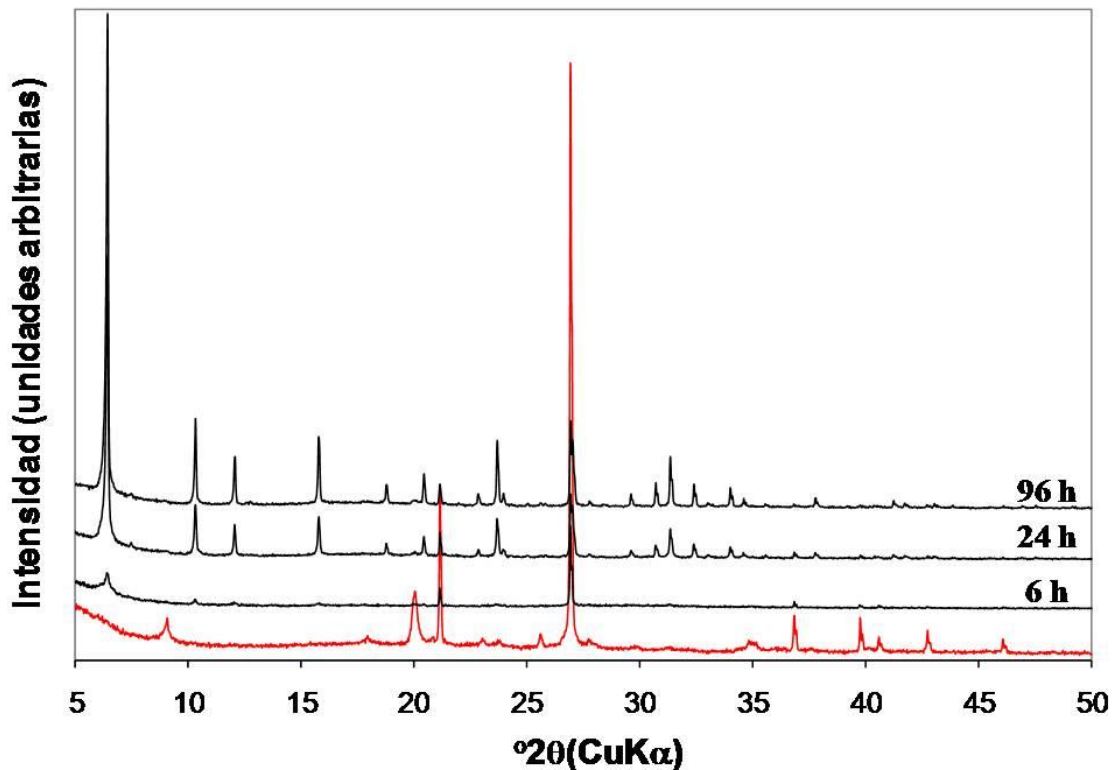


Tabla 13. Fases cristalinas de Faujasita Sódica a una temperatura a 80°C a 48, 72 y 96 h.

NOMBRE	FASE Cristalinos	Color
Faujasita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\cdot 4\text{O}_8 \cdot 8\cdot 6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Rojo
Cuarzo	$\text{Si O}_2$	Verde

En la figura 20, se comparan los perfiles de difracción de rayos X de las zeolitas sintetizadas bajo diferentes tiempos de secado con el material arcilloso de partida, observándose que la mejor condición de preparación de la zeolita fue la obtenida a 80°C y 96 horas.

Figura 20. Comparación de los difractogramas en los diferentes tiempos de reacción vs material de partida (rojo).



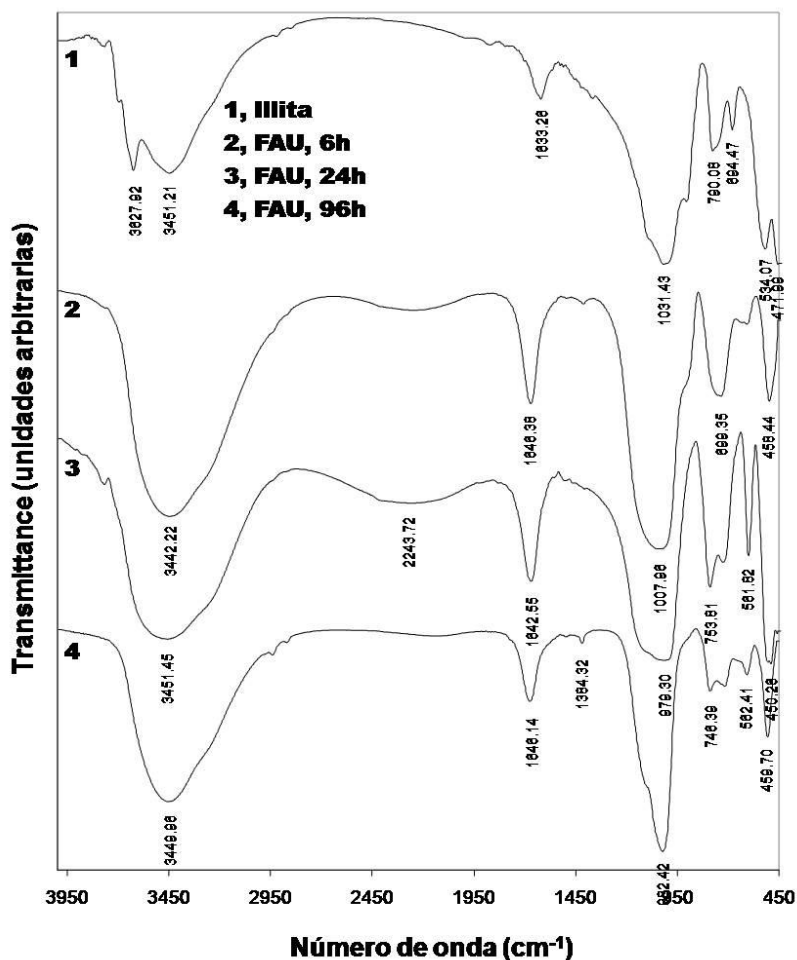
**3.2.2 Análisis por Espectroscopia Infrarroja.** Los espectros obtenidos a través de la espectroscopia infrarroja muestran cambios significativos cuando al material de partida reaccionó en condiciones alcalinas previo al tratamiento hidrotérmico; los picos característicos desaparecen y sus productos zeolíticos.

Se muestra el producto zeolítico obtenido a partir de la illita que es el material de partida, se caracterizó por medio de la Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier

(FTIR), se calentó en una mufla durante 24 horas a una temperatura de 100 °C, debido a que esta arcilla es muy higroscópica.

Las bandas comprendidas entre las regiones de 1200 y 400  $\text{cm}^{-1}$  se asocian a las vibraciones de Flexión del O-H, Si-O y Al-O. Presenta una banda intensa alrededor de 1007.95  $\text{cm}^{-1}$  asignada a la vibración de estiramiento asimétrico Si-O-Si y atribuida con el modo de estiramiento de T-O (T=Si, Al). La banda de mediana intensidad se encuentra en 699.35  $\text{cm}^{-1}$  se asocia a las vibraciones de tensión asimétrica de Si-O y Al-O. La banda de absorción de intensidad media alrededor de 458.44  $\text{cm}^{-1}$  asociada a las vibraciones de flexión y asignada a modos de flexión de Si-O y Al-O.

Figura 21. Espectros infrarrojos de illita (1) y productos zeolíticos (2),(3),(4) (faujasita) a tiempos de reacción de 6, 24 y 96 horas respectivamente.



Las bandas entre las regiones de 1600 y 3700  $\text{cm}^{-1}$  se puede asignar a la presencia de la molécula del agua. Se presenta una banda ancha en 3442.22  $\text{cm}^{-1}$  asociadas con la vibración de tensión del O-H y otra de menor intensidad alrededor 1646.38  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a la vibración de Flexión del O-H correspondiente a los iones O-H del agua absorbida por la zeolita tipo faujasita que es altamente higroscópica.

De los espectros anteriores se observa que desaparecieron tres bandas después de la modificación del material de partida ilita por medio de método de fusión alcalina obteniéndose zeolitas tipo faujasita, la principal diferencia entre ellas son las señales de mediana intensidad 790.08  $\text{cm}^{-1}$  asociada a la banda del cuarzo y 534.07  $\text{cm}^{-1}$  asociada a los anillos dobles que parecen solo en el material de partida ilita.

Según los resultados obtenidos de la caracterización a través de las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja se determinó que las mejores condiciones para la síntesis de Faujasita como fase única corresponden a 80°C durante 96 horas de tratamiento hidrotérmico partiendo de ilita. A estas condiciones se llevó a cabo el estudio del proceso de síntesis mediante fusión alcalina seguida al tratamiento hidrotérmico. Por este método, el material cristalino como la mayoría del material amorfo de la ilita es transformado en compuestos solubles que facilitan la formación de la Faujasita y se evita el residuo de fases cristalinas presentes en dicho material al producto zeolítico obtenido.

Obteniendo este resultado se prosiguió a la aplicación de la zeolita tipo Faujasita en la remoción de elementos pesados como Cromo y Níquel.

### **3.3 REMOCIÓN DE CROMO Y NIQUEL**

**3.3.1 Medidas de pH y conductividad eléctrica.** A continuación se discuten los resultados obtenidos para las mediciones de pH y conductividad eléctrica durante los experimentos de remoción de  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  utilizando faujasita como material para la remoción.

Estas mediciones se realizaron con el objetivo de garantizar el proceso de remoción, de acuerdo con los rangos de pH (aprox. 6-8) dentro de los cuales ocurre este proceso.

En la Figura 22 se puede observar claramente que durante los primeros cinco minutos de contacto sobre la superficie del adsorbente el pH aumenta abruptamente hasta que se estabiliza con el tiempo de contacto a los 360 minutos para las dosis de faujasita utilizadas (0,25 y 0,5 gramos). El pH aumenta principalmente debido a la acción de la faujasita en las muestras que contiene Cr ya que se produce un mayor contacto entre la superficie y el adsorbato, pero en el tiempo de contacto de 240 minutos hay un descenso del pH esto puede presentarse por el proceso de agitación.

Tabla 14. Datos de pH y conductividad para el Cromo a 0,25 y 0,5 gramos.

<b>CROMO</b>				
Tiempo (minutos)	pH		Conductividad	
	0,25g	0,5g	0,25g	0,5g
<b>0</b>	3,2	6,62	43,24	43,24
<b>5</b>	7,142	7,244	109,7	115,8
<b>10</b>	7,232	7,395	111,4	116,1
<b>15</b>	7,246	7,433	114,9	120,3
<b>30</b>	7,223	7,486	116,7	120,7
<b>45</b>	7,245	7,456	117,7	119,2
<b>60</b>	7,578	7,661	116,4	125,3
<b>120</b>	7,534	7,643	124,4	128,8
<b>240</b>	6,931	7,332	122,6	129,8
<b>360</b>	7,47	7,692	115,9	125,5
<b>720</b>	7,455	7,585	117,9	124,6
<b>1440</b>	7,472	7,694	118,5	126,6

Figura 22. Graficas de la variación del pH y la conductividad ( $\mu\text{S/cm}$ ) en función del tiempo durante los experimentos de remoción para el Cr (acuoso) con cantidad de faujasita de 0,25 y 0,5 gramos, usando un volumen de 50 mL.

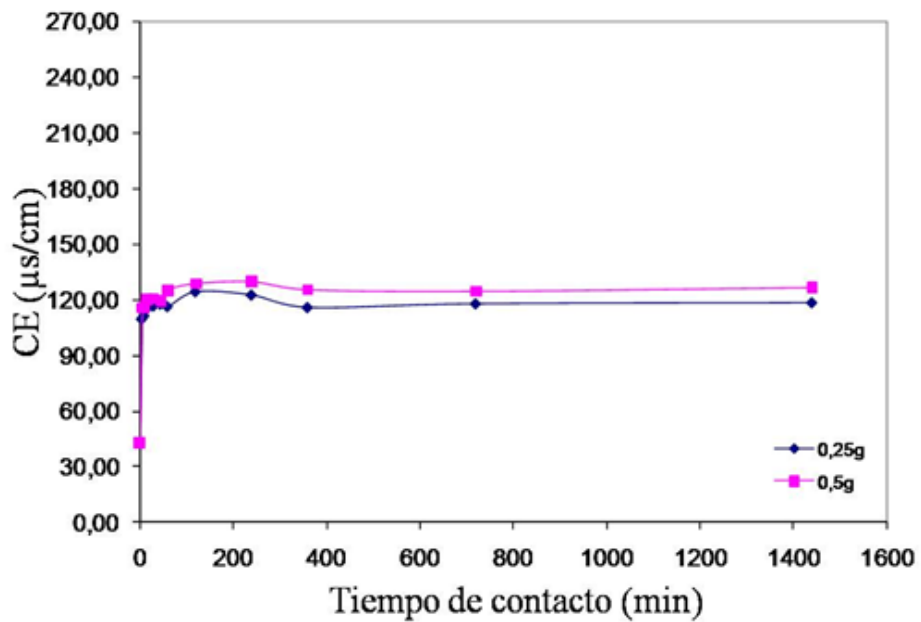
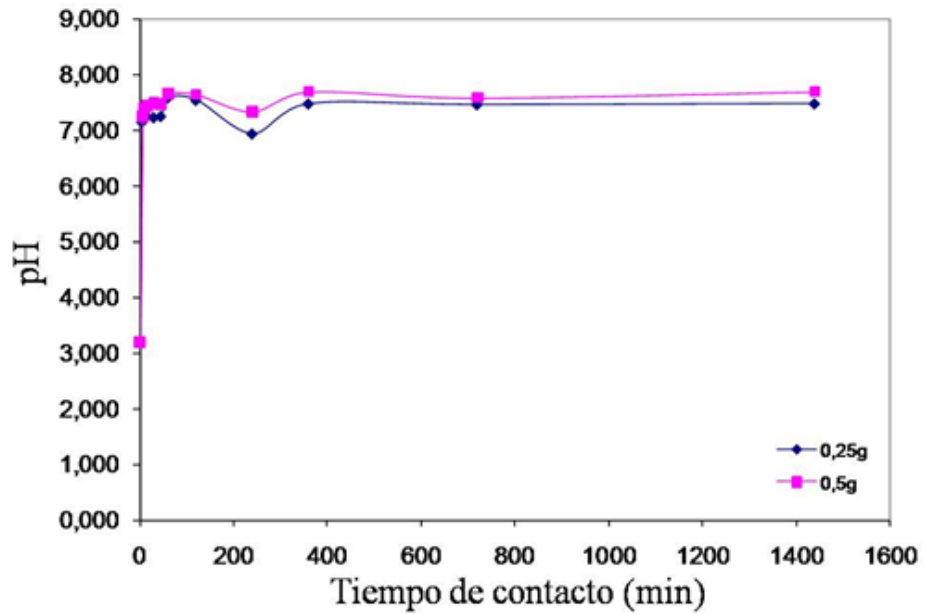
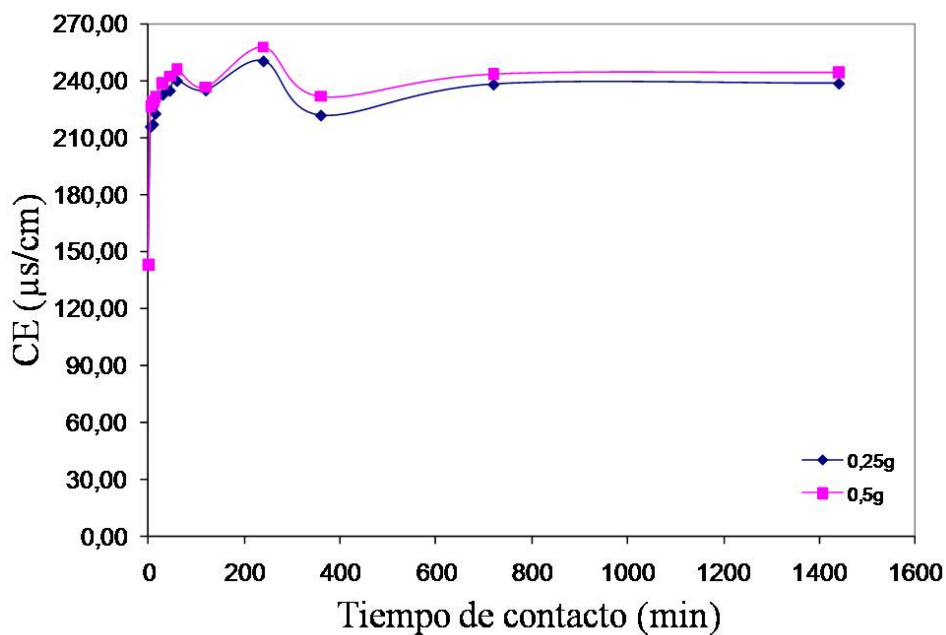
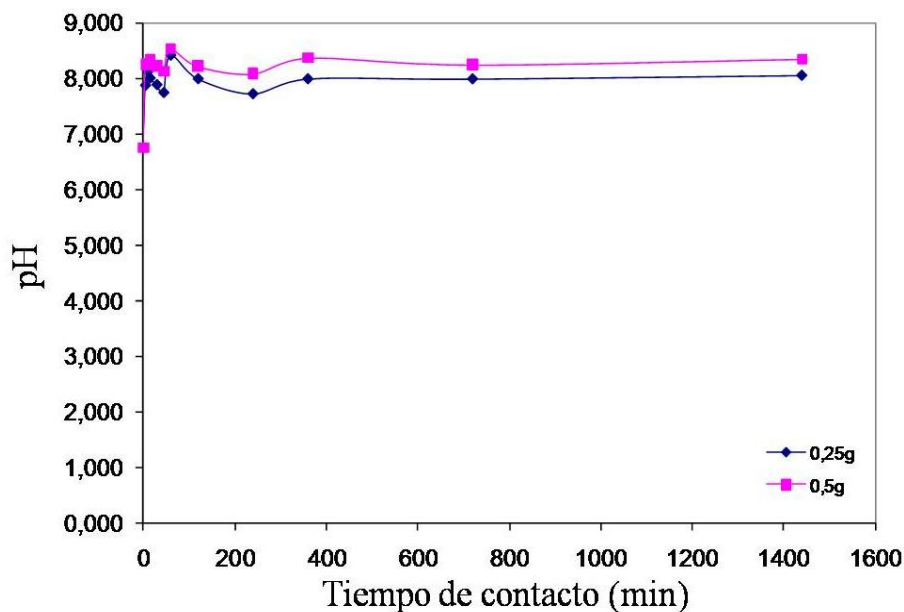


Tabla 15. Datos de pH y conductividad para el Níquel a 0,25 y 0,5 gramos.

NIQUEL				
Tiempo (minutos)	pH		Conductividad	
	0,25g	0,5g	0,25g	0,5g
0	6,75	6,75	142,8	142,8
5	7,876	8,254	215,6	226,3
10	8,122	8,267	216,8	228,9
15	8,008	8,326	222,5	231,3
30	7,887	8,229	232,5	238,8
45	7,744	8,128	234,6	242,2
60	8,421	8,532	239,8	245,9
120	7,995	8,221	234,8	236,5
240	7,722	8,082	250,2	257,6
360	7,993	8,371	221,6	231,6
720	7,992	8,249	237,9	243,4
1440	8,056	8,351	238,4	244,3

Figura 23. Grafica de la variación del pH y la conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) en función del tiempo durante los experimentos de remoción para el Ni (acuoso) con cantidad de faujasita de 0,25 y 0,5 gramos, usando un volumen de 50 mL.





**3.3.2 Remoción de los iones Cr +3 y Ni+2.** En la figura 24 se muestra la concentración de Cr en función del tiempo de contacto para las cantidades de adsorbentes evaluadas, según el comportamiento, indican que el adsorbente Faujasita produce una disminución de la concentración de la muestra de Cromo durante los primeros cinco minutos de tiempo de contacto, alcanzando concentraciones residuales muy bajas. Sin embargo, a medida que transcurre el tiempo encontramos que después de los 45 minutos de reacción los valores de concentración se estabilizan indicando una remoción alta.

Entre los 0 y 45 minutos de reacción la muestra de Cromo presenta una disminución de la concentración y tiende a estabilizarse entre los valores de 11.11 y los 10,165 mg/L para los 0,25 gramos de zeolita tipo Faujasita, y entre 13.712 y 9.456 mg/L para los 0,5 gramos, esto nos indica que el Cromo tiene un comportamiento similar utilizando las cantidades de adsorbentes de 0, 25 y 0,5 gramos.

Para el caso del Níquel, los valores obtenidos en la figura 23 nos muestran una fluctuación de las concentraciones entre los 0 y 360 minutos de reacción, estas fluctuaciones se presentan por la inestabilidad del Níquel frente al tiempo y la temperatura de reacción, pero tiende a estabilizarse al aumentar el tiempo de contacto, entre los

valores de 48,636 y 39,65 mg/L para 0,25 gramos de zeolita Faujasita y entre los 35 y 48,077 mg/L para los 0,5 gramos.

Por lo tanto, el Níquel presenta una menor adsorción en comparación con el Cromo, la cual puede atribuir que la zeolita tipo Faujasita tiene mayor selectividad por el ion Cr.

A continuación se presentan las tablas y gráficos de la concentración en función del tiempo para los iones de Cromo y Níquel.

Tabla 16. Datos de Concentración de Cromo a 0,25 y 0,5 gramos.

<b>CROMO</b>		
<b>min</b>	<b>Concentración</b>	
	<b>0,25 g</b>	<b>0,5 g</b>
<b>0</b>	117,300	117,300
<b>5</b>	11,111	13,712
<b>10</b>	9,693	11,584
<b>15</b>	8,983	11,111
<b>30</b>	10,402	8,983
<b>45</b>	10,165	9,456
<b>60</b>	14,184	13,948
<b>120</b>	9,22	11,11
<b>240</b>	12,057	15,13
<b>360</b>	16,076	14,436
<b>720</b>	16,945	13,765
<b>1440</b>	16,221	17,106

Figura 24. Gráfica de la concentración de Cromo en función del tiempo para una cantidad de adsorbente de 0,25 y 0,5 gramos.

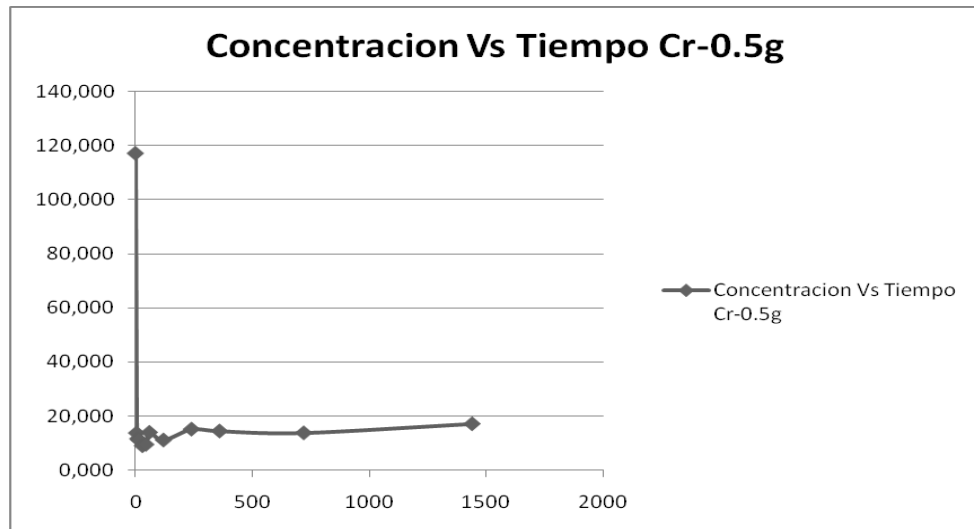
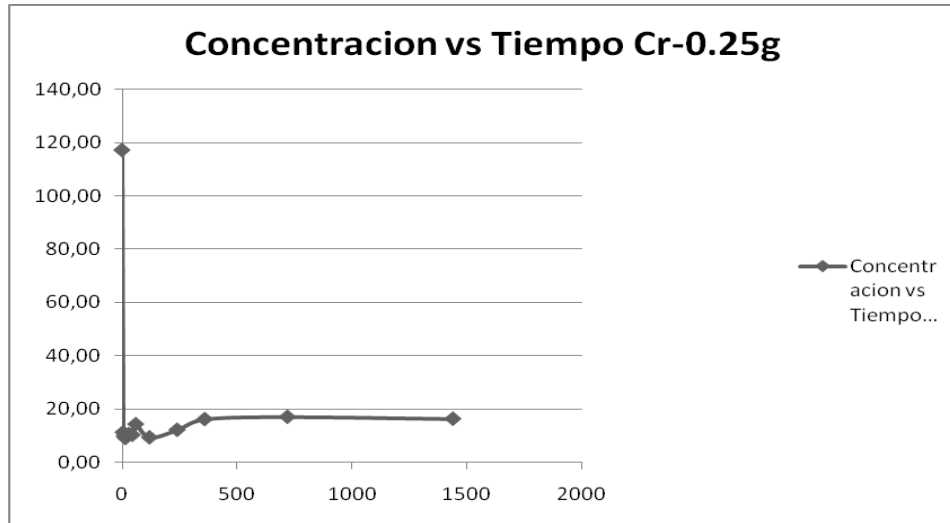
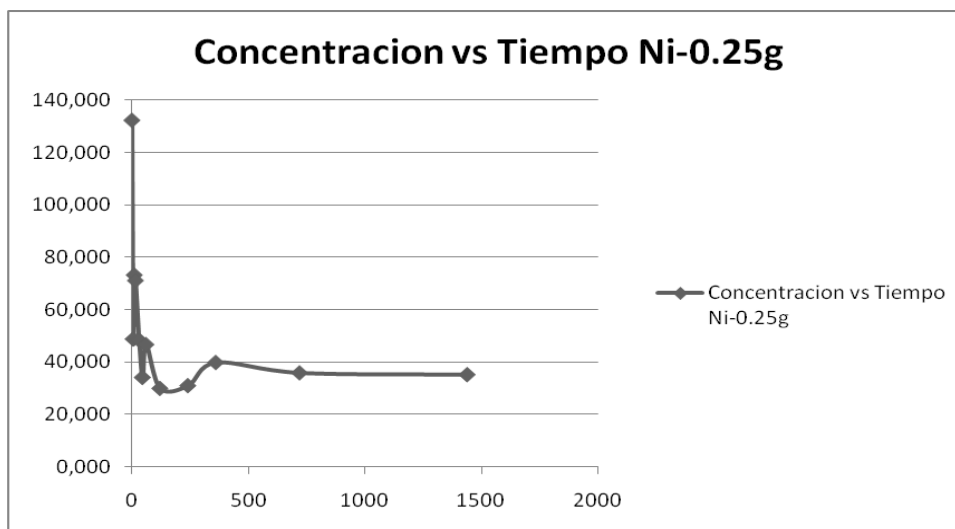
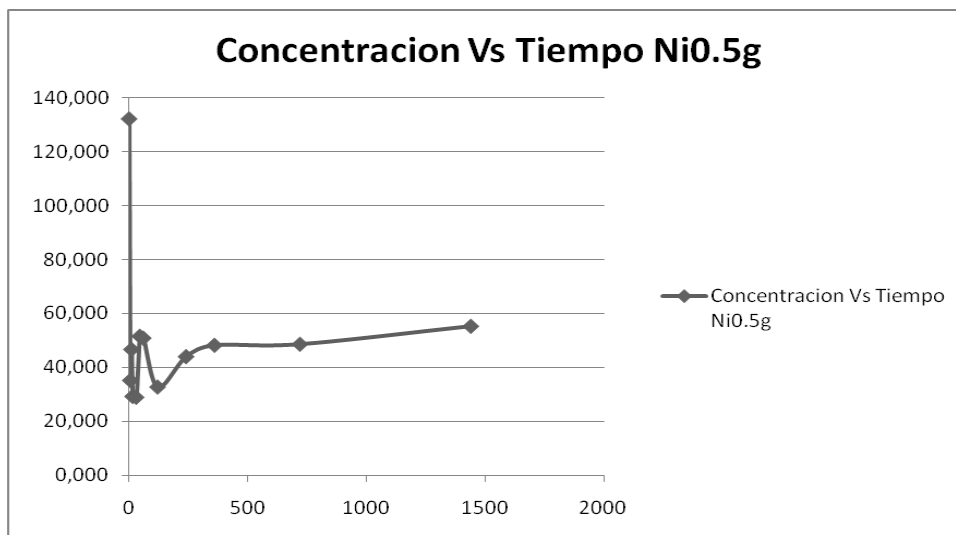


Tabla 17. Datos de Concentración de Níquel a 0,25 y 0,5 gramos.

NIQUEL		
min	Concentración	
	0,25 g	0,5 g
0	132,300	132,300
5	48,636	35
10	73,112	46,538
15	71,014	29,056
30	48,287	28,706
45	33,952	51,433
60	46,534	50,734
120	29,756	32,552
240	30,804	43,846
360	39,65	48,077
720	35,699	48,461
1440	35	55,139

Figura 25. Gráfica de la concentración de Níquel en función del tiempo para una cantidad de adsorbente de 0,25 y 0,5 gramos.





**3.3.3 Determinación del porcentaje de remoción de elementos pesados.** El porcentaje de remoción de los iones metálicos  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  se puede obtener por medio de la siguiente ecuación.

$$\% \text{ de Remoción} = \frac{\text{Conc. Inicial} - \text{Conc. final}}{\text{Conc. final}} * 100\%$$

El porcentaje de remoción de los iones metálicos  $\text{Cr}^{+3}$  y  $\text{Ni}^{+2}$  aumenta con la cantidad de adsorbente, esto se debe al aumento en el número de los sitios activos de dicho material (Selvaraj et al., 2003), sin embargo, esto no indica que la cantidad removida sea directamente proporcional a la cantidad de adsorbente empleado.

A continuación se presentan las graficas del % de remoción de Cromo y Níquel con una cantidad de adsorbente 0,25 y 0,5 gramos, usando un volumen de 5 mL.

Figura 26. Gráfica del % de remoción del Cromo en función del tiempo (minutos)

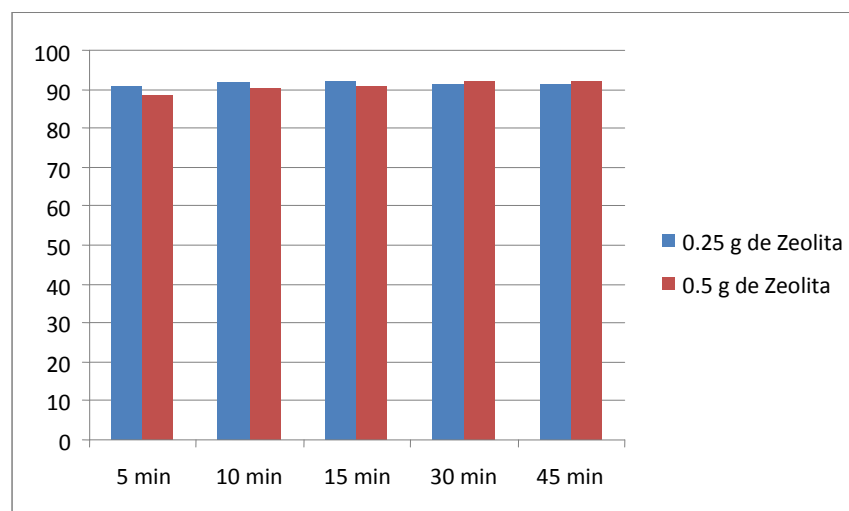
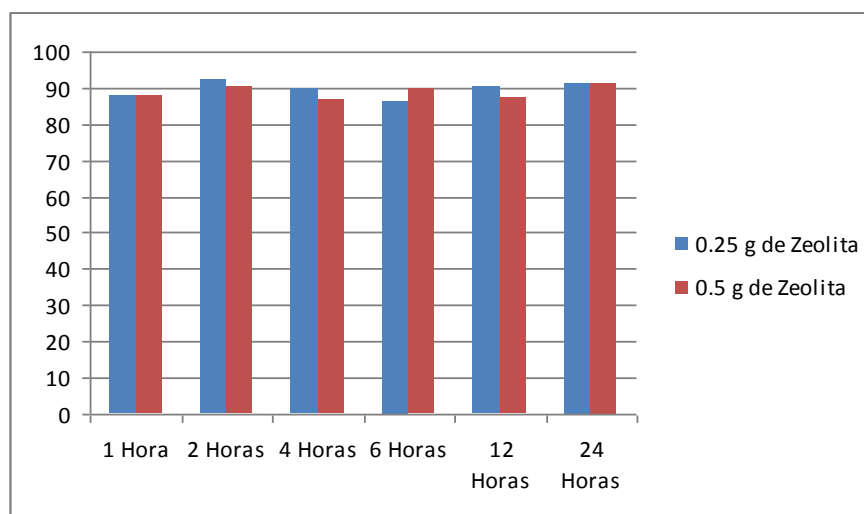


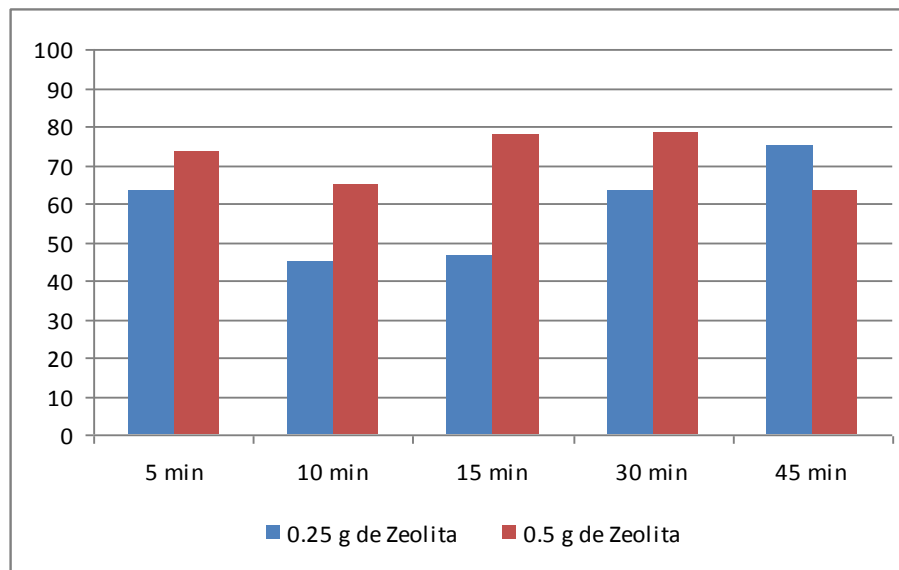
Figura 27. Gráfica del % de remoción del Cromo en función del tiempo (horas)



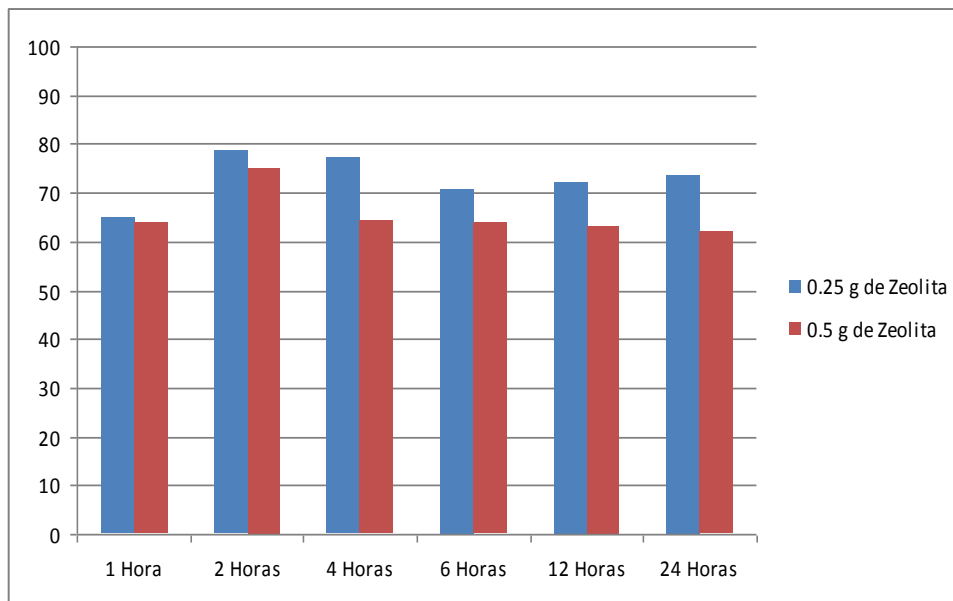
Observando los datos obtenidos en la remoción del ión Cromo encontramos que para los primero 15 minutos de contacto entre el adsorbente Faujasita remueve un 92 % aproximadamente de éste usando solo 0,25 gramos de zeolita, mientras que un tiempo de contacto de 30 minutos del material zeolítico con el ión remueve un 92% usando una cantidad de 0,5 gramos. Finalmente un tiempo de contacto de 2 horas y 0,25 gramos de

Faujasita remueve un 92.3% de este ión en solución. Indicando que los mejores tiempos de contacto para la remoción de este ión Cromo corresponde entre los 15 minutos y 2 horas utilizando 0,25 de material zeolítico.

**Figura 28. Gráfica del % de remoción del Níquel en función del tiempo (minutos)**



**Figura 29. Gráfica del % de remoción del Níquel en función del tiempo (horas)**



Para los primeros 15 y 30 minutos de tiempo de contacto con una cantidad de 0,5 gramos de adsorbente encontramos un 78% de remoción, pero en el caso contrario entre el rango de 2 y 4 horas de tiempo de contacto, usando 0,25 gramos de adsorbente se observa una remoción entre el 76 y 77%.

Generalizando, para la remoción del ión  $\text{Ni}^{2+}$  los mejores tiempos de contacto entre el material zeolítico y el mencionado ion corresponden al rango entre los 15 y 30 minutos, usando 0,5 gramos de Faujasita.

**4.3.4 Efecto del pH en las muestras de  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ .** Con respecto al efecto del pH, estudios previos indican que dentro del proceso de adsorción este es un parámetro importante, puesto que cuando hay un valor de pH bajo, los iones  $\text{H}^+$  tienden a competir con cationes metálicos por los sitios de intercambio, de manera que estos últimos se liberan parcialmente. Así la máxima adsorción se llevará a cabo en un pH mayor a 6 para evitar la competencia entre iones antes mencionada, que puede llevar a una adsorción deficiente o mínima a un pH alrededor de 2, aumentando así la movilidad de iones hacia una adsorción de  $\text{H}^+$  preferentemente.

Como se puede observar en el gráfico de la pH vs tiempo de contacto para el ión Níquel, encontramos variación del pH en las muestras donde se usó 0.25 gramos de material zeolítico con tiempo de contacto entre los 45 y 60 minutos, y luego variando o fluctuando entre aumentos y disminuciones relativas de pH para los demás tiempos de contacto. Este fenómeno también se observa en el tratamiento de las muestras de agua con Cromo, donde para una cantidad de 0.25 gramos de zeolita usada, encontramos que en un tiempo de contacto de 2 horas presenta un pH de 7.5 mientras que para un tiempo de 4 horas este pH disminuye hasta 6.93 y finalmente vuelve a aumentar para un tiempo de contacto de 6 horas.

Una de las posibles causas de este fenómeno se debe a que en condiciones de equilibrio el  $\text{Ni}^{2+}$  permanece en solución a pH ácido y precipitaría en forma de hidróxido a partir de valores de pH superiores a 7. (Pimiento, R. Kelly Johana, et al., 2008).

En estudios previos se muestra el efecto de la competencia iónica para la eliminación de residuos de metales de la industria del galvanizado entre ellos, Cobre, Cromo, Níquel,

Plomo y Zinc, y se observa una afinidad de adsorción como sigue  $Pb(II) > Cu(II) > Cr(III) > Ni > Zn(II)$ . (K.S.Low, C.K.Lee and A.C.Leo, *et al* 1994).

Teniendo en cuenta que el agua industrial empleada para la realización de la remoción iónica para los mencionados iones, no es un efluente contaminado únicamente con estos elementos, sino que por el contrario presenta algunos otros iones como hierro, cobre, cadmio, zinc, plomo, en menores proporciones, lo cual puede representar competencia iónica en el momento de la adsorción por parte de la zeolita faujasita, y, esto se traduce en un menor poder de remoción de dicha zeolita respecto del ión que se desea remover, encontramos una relación en la competencia iónica para las muestras de Níquel y Cromo en la que muchos de los iones que se encuentran en solución presentan un comportamiento tendiente a alojarse dentro de la zeolita implicando así que parte de los iones a remover no sean removidos en su totalidad y queden en solución.

## CONCLUSIONES

La caracterización por medio de la técnica de Difracción de Rayos X del material de partida permitió establecer una metodología de preparación de las zeolitas, encontrándose que el material de partida que presentaba en mayor proporción la fase ilita **(K,H<sub>3</sub>O)Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>**, por lo cual la zeolita debía prepararse por el método de fusión alcalina usando hidróxido de sodio.

Como vemos, mediante la utilización de esta técnica podemos confirmar que el producto de la síntesis es el esperado, una Faujasita. Se muestran el espectro de infrarrojo FTIR del material de partida y de los productos de reacción después de la activación alcalina.

Las condiciones de preparación de las zeolitas por el método de Fusión Alcalina previo al tratamiento hidrotérmico, influyen notoriamente en la estructura cristalina de los materiales zeolíticos, puesto que al comparar las zeolitas que fueron sintetizadas a 80°C durante diferentes tiempos de reacción hidrotermal, se observó en los perfiles de Difracción de Rayos X que la zeolita con mayor cristalinidad fue la sintetizada a 80°C y 96 horas.

Los resultados experimentales han demostrado que parámetros como el tiempo, la temperatura y la relación Si / Al tiene un efecto muy significativo sobre el tipo y grado de zeolitización logrado, con tipo de faujasita. Los productos de zeolita sintéticos obtenidos aumentó significativamente la capacidad de adsorción respecto a la materia prima. Sin embargo, en el método de fusión se obtuvo mejores resultados en términos de reducción de los tiempos necesarios para obtener un producto con alta cristalinidad y excelente desempeño como intercambiador de cationes, así como la superficie y el volumen de microporos.

Los resultados obtenidos en el presente estudio nos muestra que el adsorbente Faujasita muestra mayor porcentaje de remoción de los iones Cr<sup>3+</sup> con valores entre los 92,34 y 90,53%. usando 0,25 y 0,5 gramos de adsorbente, un volumen de 50 mL y un tiempo de contacto de 15 minutos.

Caso contrario con el ión  $\text{Ni}^{2+}$  presenta un porcentaje de remoción de 77,5 y 78,03 % contacto de 2 horas y 15 minutos respectivamente.

Con estos resultados podemos concluir que las mejores condiciones de remoción con el adsorbente faujasita con el ión  $\text{Cr}^{3+}$  fueron 0,25 gramos, un volumen de 50 mL y un tiempo de contacto de 15 minutos, mientras que para el ión  $\text{Ni}^{2+}$  fue de 0,5 gramos de adsorbente, un volumen de 50 mL y un tiempo de contacto de 15 minutos.

## RECOMENDACIONES

Es necesario complementar la caracterización fisicoquímica del material adsorbente Faujasita con el fin de encontrar mejores parámetros de reacción, condiciones como la agitación, el pH, la temperatura y la afinidad del material adsorbente en la remoción de iones  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ .

Es recomendable extender el estudio de la remoción usando adsorbente Faujasita en otros elementos pesados como cadmio, plomo, zinc, etc.

## BIBLIOGRAFIA

- AKOLEKAR, D., CHAFFEE, A. and HOWE, R.F. (1997). The transformation of kaolin to low-silica X zeolite, *Zeolites* 19, 359-365.
- ATEMIN, Asociación para la investigación y el desarrollo industrial de los recursos naturales, Memorias 1er Curso internacional en procesos de producción cerámica. UFPS, Cúcuta Nov 21-24 del 2005.
- BARNES, M.C., ADDAI-MENSAH, J. and GERSON, A.R. (1999a). The mechanism of the sodalite-to-cancrinite phase transformation in synthetic spent Bayer liquor, *Microporous and Mesoporous Materials* 31, 287-302.
- BASALDELLA, E.I. and TARA, J.C. (1995). Synthesis of LSX zeolite in the Na/K system. Influence of the Na/K ratio, *Zeolites* 11, 243-248.
- BOUKADIR, D., BETTAHAR N. and DERRICHE, Z. (2002). Synthesis of zeolites 4A and HS from natural materials, *Annales de Chimie - Science des Materiaux* 27, 1-13.
- BRECK, D.W. (1964). U.S. Patent No. 3 130 007.
- BUHL, J.C., HOFFMANN, W., BUCKERMANN, W.A. and MULLER-WARMUTH, W. (2000a). The crystallization kinetics of sodalites grown by the hydrothermal transformation of kaolinite studied by  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 9, 121-128.
- CAMA, J., AYORA, C., QUEROL, X. and GANOR, J. (2005). Dissolution kinetics of synthetic zeolite NaP1 and its implication to zeolite treatment of contaminated waters, *Environmental Science and Technology* 39, 4871-4877.
- CAÑIZARES, P., DURÁN, A., DORADO, F. and CARMONA, M. (2000). The role of sodium montmorillonite on bounded zeolite-type catalysts, *Applied Clay Science* 16, 273-287.

- CARROLL, S.A. and WALTHER, J.V. (1988). A surface complex reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2609-2623.
- CHANDRASEKHAR, S. and PRAMADA, P.N. (1999). Investigation on the synthesis of zeolite NaX from Kerala kaolin, *Journal of Porous Materials* 6, 283-297.
- CHOROVER, J., CHOI, S., AMISTADI, M.K., KARTHIKEYAN, K.G., CROSSON, G. and Mueller, K.T. (2003). Linking Cesium and Strontium uptake to kaolinite weathering in simulated tank waste leachate, *Environmental Science Technology* 37, 2200-2208.
- CORNELIUS, H. S. Jr Y CORNELIS, K. *Manual de minerologia de Dana*, Reverté S. A., John Wiley y Sonns. N.Y., 1985.
- COSTA, M., ESSENE, E., GEISSMAN, J., SIMMONS, W. and Coates, D. (1989). Pyrometamorphic rocks associated with naturally burned coal beds, Powder River Basin, Wyoming, *American Mineralogist* 74, 85-100.
- COVARRUBIAS, C., GARCIA, R., ARRIAGADA, R., YANEZ, J., and GARLAND, T. (2006). Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite, *Microporous and Mesoporous Materials* 88, 220-231.
- CUMMINGS D.E., FENDOR S., SINGH N., PEYTON B.M., MAGNUSON T.S., 2007. Reduction of Cr(IV) under acidic conditions by the facultative Fe(III) reducing bacterium *Acidiphilium cryptum*. *Environ. Sci.* 41, 146-152.
- CUNDY C. S. and COX P.A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursor, intermediates and reaction mechanism. Review. *Microporous and Mesoporous Materials* 82 (2005) 1-78.
- DEAN, F. Removing heavy metals from waste, *Environ. Sci. Technol.* 1972, 518-522
- DEMORTIER, A., GOBELTZ, N., LELIEUR, J.P. and DUHAYON, C. (1999). Infrared evidence for the formation of an intermediate compound during the synthesis of

- zeolite Na-A from metakaolin, *International Journal of Inorganic Materials* 1, 129-134.
- DYER, Alan. *An Introduction to zeolite molecular sieves*. Manchester: John Wiley and Sons 1988; 1-14.
- DUANE, Moore. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of clay Minerals*. Oxford University Press. New York. 1989, p 102-269.
- Dudzik, Z. and KOWALAK, S. (1974). Preparation of zeolites of faujasite type from kaolinite, *Premise Chemistry* 53, 616-618.
- 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.
- GUALTIERI, A., NORBY, P., ARTIOLI, G. and HANSON, J. (1997b). Kinetics of formation of zeolite Na-A [LTA] from natural kaolinites, *Journal Physics and Chemistry of Minerals* 24, 191-199.
- HAMILTON, E, COKER, E.W., SACCO, A., DIXON, A.G. and THOMPSON, R.W. (1993). The effects of the silica source on the crystallization of zeolite NaX, *Zeolites* 13, 645-653.
- HEALEY, A.M., HENRY, P.F., JOHNSON, G.M., WELLER, M.T., WEBSTER, M.A. and GENGE J. (2000b). The synthesis and characterisation of JBW-type zeolites. Part B: Sodium/rubidium aluminogermanate,  $\text{Na}_2\text{Rb}[\text{Al}_3\text{Ge}_3\text{O}_{12}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , *Microporous and Mesoporous Materials* 37, 165-174.
- HERNANDEZ Juan R., S., QUEROL X., Andrés J.M and MORENO, n. Zeolitic material synthesised from fly ash: use as cationic exchanger. *J. Chem. Yechmol Biotechnol.* 77 (2002) 299-304.
- HUANG, W.L. (1993). The formation of illitic clays from kaolinite in KOH solution from 225 °C to 350°C, *Clays and Clay Minerals* 41, 645-654.

- K. NAKAMOTO "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds". Ed. John Wiley & Sons. Inc. 1997.
- LOW, K.S.; LEE, C.K. Y LEO, A.C. "Removal of metals from electroplating wastes using banana pith". Chemistry Department, Faculty of Science and Environmental Studies, University of Agriculture Malaysia, 1994.
- MUKAMEL "Espectroscopias multidimensionales de la correlación de Fenton second de excitaciones electrónicas y vibratorias". Revisión anual de la física y de la química 51: 691. doi:10.1146/annurev.physchem.51.1.691. (2000).
- PIMIEN TO, K. J. "Diseño y evaluación de un filtro de bentonita modificada para la captación de iones  $Ni^{+2}$  presentes en efluentes industriales". Tesis de grado. Facultad de Ingenierías Físico Químicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Universidad Industrial de Santander, 2008.
- POLONIO, B.J, Métodos de Difracción de Rayos X; principios y aplicaciones. Ediciones Pirámide S.A. Madrid (1981).
- QUEROL, X; UMAÑA, J.C; PLANA, F ALASTUEY, A; LOPEZ-SOLER, A. Synthesis of zeolites from fly ash the properties of the zeolite products. Geochem: Explor. Environmental. 1998; 62; 3005-309
- RABO, J Zeolite chemistry and catálisis. J. Am. Chem. Soc. 1976; 1:2-10
- RÍOS, C.A. WILLIAMS, C.D and CASTELLANOS O.M. Síntesis y caracterización de zeolitas a partir de activación alcalina de caolinita y subproductos industriales (Cenizas volantes y clinker natural) en soluciones alcalinas. BISTUA 2006; 4-60-71.

- RÍOS C.A., WILLIAMS, C.D, Synthesis of zeolites materials from natural clinker: A new alternative for recycling coal combustion by products, Fuel 87 (2008) 2482-2492.
- RIOS C.A. Synthesis of zeolites from geological materials and industrial wastes for potential application in environmental problems. Doctoral thesis. University of Wolverhampton, School of applied sciences. 2008
- RIOS C.A., WILLIAMS C. D., ROBERTS C.L and FULLEN M. A., Treatment of acid mine drainage (AMD) using natural clinker and synthetic zeolites, Presented as a poster and published as an Abstract at the XXXI Annual British Zeolite Association Conference, Keele (England), 31 March- 2 april 2008.
- RIOS C.A., WILLIAMS C.D., ROBERTS C. Land FULLEN M.A., Synthetic Faujasite based on coal by-products for the treatment of acid mine drainage (AMD). Abstract accepted as a poster and published at the Proceeding of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Engineering for Waste Valorization, Patras, Greece, 3-5 June 2008.
- RUBINSON K.A., RUBINSON J.F., "Análisis Instrumental", Ed. Pearson Educación, 2000.
- SANCHEZ E. Aprovechamiento del catalizador usado de F.C.C de refinerías. Tesis Doctoral. Escuela superior de tecnología y ciencias experimentales. Universitat Jaume I de Castelló. Departamento de Ingeniería química, 1994.
- SANDOVAL M.V., HENAO J.A., RIOS C.A., WILLIAMS C.D. and APPERLEY D.C. Synthesis and characterization of zeotype ANA framework by hydrothermal reaction of natural clinker, accepted for publication in Fuel, 2009,
- S.J. GREGG and K.S. SING. "Adsorption Surface Area and Porosity". Academic Press. Londres. 1982. pp.1-10.

YUPENG, Guo, Adsorption of Cr(VI) on micro-and mesoporous rice husk-based active carbon. Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, china 2002.

WU D., SUI Y., HE S., WANG X., LI C AND KONG H. removal of trivalent chromium from aqueous solution by zeolite synthesized from coal fly ash. Journal of Hazardous Materials 155 (2008) 415-423.

ZAMBRANO YOSET J. Síntesis y caracterización de una zeolita del tipo MFI con incorporación de Ni por el método de sol-gel para el uso en la reducción catalítica de NO<sub>x</sub>. 2008