

**SINTESIS DE ZEOLITA TIPO FAUJASITA A PARTIR DE LA
ACTIVACION ALCALINA DE ILLITA PARA SU APLICACIÓN EN LA
ELIMINACION DE Cr³⁺ Y Ni²⁺ DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA
DEL GALVANIZADO**

YENNY PAOLA CASTRILLÓN BELLO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2011

**SINTESIS DE ZEOLITA TIPO FAUJASITA A PARTIR DE LA
ACTIVACION ALCALINA DE ILLITA PARA SU APLICACIÓN EN LA
ELIMINACION DE Cr³⁺ Y Ni²⁺ DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA
DEL GALVANIZADO**

YENNY PAOLA CASTRILLÓN BELLO

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

DIRECTORA

LUZ YOLANDA VARGAS FIALLO, MSc Química

CO-DIRECTOR

CARLOS ALBERTO RÍOS REYES, Geólogo, Ph.D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2011

DEDICATORIA

A dios por darme la fuerza necesaria para salir adelante y la oportunidad de conquistar mis metas.

A mis abuelos Eulalia Bello y Miguel Suarez por estar conmigo en todo momento y por la lucha constante para formarme como una mujer de bien y convertirme en una profesional.

A mi mejor amiga Marcela Martínez Robles por el apoyo y acompañamiento incondicional en los momentos más difíciles, por ayudarme a superar problemas en la vida y por la fuerza que me impulso durante el desarrollo del trabajo de grado.

Yenny Paola Castrillón Bello

AGRADECIMIENTOS

A mis Directores Yolanda Vargas y Carlos Ríos por los aportes, sus enseñanzas y consejos que llevaron a la culminación exitosa de este trabajo de Grado.

Al Doctor José Antonio Henao por su colaboración y esmero en la codirección de este trabajo de Grado.

Al Laboratorio de Consultas Industriales, por su colaboración y tiempo dedicado.

Al laboratorio de Difracción de Rayos X por orientarme durante el desarrollo del proyecto.

Al grupo de Investigación Gimba por permitirme desarrollar un parte muy importante del proyecto.

A todas las personas que me apoyaron durante el transcurso de esta investigación.

A la Universidad Industrial de Santander.

TABLA DE CONTENIDO

	PAG.
INTRODUCCION	16
1. MARCO DE REFERENCIA	18
1.1. MARCO DE ANTECEDENTES	19
1.2. MARCO TEORICO	21
1.2.1. Arcilla	22
1.2.2. Illita	26
1.2.3. Grupo de la illita	29
1.2.4. Zeolita	30
1.2.5. Síntesis de zeolita	38
1.2.6. Difracción de Rayos X (DRX)	38
1.2.7. Espectroscopia Infrarroja	41
1.2.8. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	41
1.2.9. Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS).	43
2. PARTE EXPERIMENTAL	45
2.1. TRATAMIENTO DEL MATERIAL DE PARTIDA	46
2.2. CARACTERIZACION DEL MATERIAL DE PARTIDA	47
2.2.1. Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)	47
2.2.2. Análisis elemental por Espectroscopia Infrarroja	49
2.3. SINTESIS DE ZEOLITA TIPO FAUJASITA	50
2.3.1. Proceso de formación de la zeolita tipo Faujasita	52
2.4. CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS ZEOLITICOS	56
2.4.1. Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)	56
2.4.2. Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	56
2.4.3. Análisis por Espectroscopia Infrarroja	57

2.4.4.	Análisis por absorción atómica	57
2.5.	PROCEDIMIENTO EN LA PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES PATRÓN DEL CROMO (CR) Y NÍQUEL (NI)	58 65
2.6.	PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR LA CAPACIDAD DE RETENCIÓN DE LA FAUJASITA EN LAS MUESTRAS DE CROMO Y NÍQUEL	68
3.	RESULTADOS Y DISCUSION	67
3.1.	CARACTERIZACION DEL MATERIAL DE PARTIDA	67
3.1.1.	Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)	67
3.1.2.	Análisis por Espectroscopia Infrarroja	69
3.1.3.	Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	70
3.2.	CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS ZEOLITICOS	71
3.2.1.	Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)	71
3.2.2.	Análisis por Espectroscopia Infrarroja	76
3.3.	RETENCION DEL CROMO Y NIQUEL	78
3.3.1.	Medidas de pH y conductividad	78
3.3.2.	Remoción de los iones Cr ⁺³ y Ni ⁺²	82
3.3.3.	Determinación de la eficiencia del absorbente en la retención de los iones de Cr ⁺³ y Ni ⁺²	87
3.3.4.	Efecto del pH en las muestras de Níquel y Cromo	
4.	CONCLUSIONES	94
5.	RECOMENDACIONES	96
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de la illita

Figura 2. Balance de carga negativa en la estructura tetraédrica de una zeolita

Figura 3. Celda unidad faujasita

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

Figura 5. Esquema general de la metodología

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

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

Figura 8. Difractómetro de Rayos X

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)

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

Figura 11. Grafica de la Curva de calibración del patrón de Cr^{3+}

Figura 12. Grafica de la Curva de calibración del patrón de Ni^{2+}

Figura 13. a) Muestras de Cr^{+3} y Ni^{+2} . b) Muestras de Cr^{+3} y Ni^{+2} en el Sheaker c) Peachimetro con las muestras de Cr^{+3} y Ni^{+2} d) Conductimetro con las muestras de Cr^{+3} y Ni^{+2}

Figura 14. Perfil de Difracción de Rayos X del material de partida (Illita)

Figura 15. Espectro de infrarrojo del material de partida Illita

Figura 16. Imagen de SEM del material de partida Illita

Figura 17. Perfil de difracción de rayos X de la faujasita a 80°C y 72 h.

Figura 18. Perfil de difracción de rayos X de la faujasita a y 80°C a 96 horas.

Figura 19. Perfil de difracción de rayos X de la zeolita de la faujasita a 80°C y 48 h

Figura 20. Comparación de los difractogramas de los diferentes tiempos de

reacción vs material de partida (rojo)

Figura 21. Espectros infrarrojos de ilita y productos zeolíticos (faujasita)

Figura 22. Graficas de la variación del pH en función del tiempo para el Cr (ac) con cantidad de absorbente de 0,25 y 0,5 g y con un volumen de 50ml

Figura 23. Graficas de la variación de la conductividad (mS/cm) en función del tiempo para el Cr (ac) con cantidad de absorbente de 0,25 y 0,5 g y con un volumen de 50 ml

Figura 24. Graficas de la variación del pH en función del tiempo para el Ni (ac) con cantidad de absorbente de 0,25 y 0,5 g y con un volumen de 50ml

Figura 25. Graficas de la variación de la conductividad (mS/cm) en función del tiempo para el Cr (ac) con cantidad de absorbente de 0,25 y 0,5 g y con un volumen de 50 ml

Figura 26. Grafica de la concentración de Cromo en función del tiempo para una cantidad de absorbente de 0,25g

Figura 27. Grafica de la concentración de Cromo en función del tiempo para una cantidad de absorbente de 0,5g

Figura 28. Grafica de la concentración de Níquel en función del tiempo para una cantidad de absorbente de 0,25g

Figura 29. Grafica de la concentración de Níquel en función del tiempo para una cantidad de absorbente de 0,5 g

Figura 30. Grafica de % de retención del cromo en función del tiempo (min)

Figura 31. Grafica de % de retención del cromo en función del tiempo (h)

Figura 32. Grafica de % de retención del Níquel en función del tiempo (min)

Figura 33. Grafica de % de retención del Níquel en función del tiempo (h)

LISTA DE TABLAS

- Tabla 1.** Área específica de algunas arcilla
- Tabla 2.** Capacidad de intercambio catiónico de algunas arcillas
- Tabla 3.** Propiedades fisicoquímicas de la Ilita
- Tabla 4.** Composición porcentual de los elementos de la ilita
- Tabla 5.** Condiciones de análisis de un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB.
- Tabla 6.** Condiciones de síntesis y productos zeolíticos
- Tabla 7.** Condiciones de análisis por SEM
- Tabla 8.** Parámetros de Absorción Atómica para el Cr y Ni
- Tabla 9.** Datos de absorbancia y concentración del patrón de Cr^{3+}
- Tabla 10.** Datos de absorbancia y concentración del patrón de Ni^{2+}
- Tabla 11.** Absorbancia de la muestra de Cr^{+3} y Ni^{+2}
- Tabla 12.** Datos de concentración de las soluciones y las muestras de Cr^{3+}
- Tabla 13.** Datos de concentración de la muestra de Ni^{2+}
- Tabla 14.** Fases cristalinas del material arcilloso
- Tabla 15.** Fases cristalinas de Faujasita Sódica a una temperatura a 80°C a 48, 72 y 96h
- Tabla 16.** Datos de pH y conductividad para el Cromo a 0,25 y 0,5 g
- Tabla 17.** Datos de pH y conductividad para el Níquel a 0,25 y 0,5 g
- Tabla 18.** Datos de Concentración de Cromo a 0,25g y 0,5 g
- Tabla 19.** Datos de Concentración de Níquel a 0,25g y 0,5 g
- Tabla 20.** Datos de % de Retención del Cromo a 0,25 g de absorbente con un volumen de 5 ml
- Tabla 21.** Datos de % de Retención del Cromo a 0,5 g de absorbente con un volumen de 5 ml
- Tabla 22.** Datos de % de Retención de Níquel a 0,25 g de absorbente con un volumen de 5 ml
- Tabla 23.** Datos de % de Retención de Níquel a 0,5 g de absorbente con un volumen de 5 ml

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
BEI	BACKSCATTERED ELECTRON IMAGE
BSE	BACK-SCATTERED ELECTRÓN MICROSCOPY
CEC	CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO
DRX	DIFRACCION DE RAYOS X
EDS	ENERGY DISPERSIVE SPECTROMETER
FEG	FIELD EMMISION GUN
FT-IR	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER
ICDD	INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA
INZIT	INSTITUTO ZULIANO DE INVESTIGACIONES TECNOLÓGICAS
IR	INFRARROJO
PDF	POWDER DIFFRACTION FILE
SEI	SECUNDARY ELECTRON IMAGE
SEM	MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO
SE	SECONDARY ELECTRONS

RESUMEN

TITULO: Síntesis de zeolita tipo faujasita a partir de la activación alcalina de Illita para su aplicación en la eliminación de cromo y níquel de efluentes de la industria del galvanizado.*

AUTOR: CASTRILLON BELLO, Yenny Paola.**

PALABRAS CLAVES: Illita, síntesis de zeolitas, fusión alcalina, faujasita, metales pesados, adsorción, remoción de cromo y níquel.

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 efectuó a partir de material arcilloso illita por el método de fusión alcalina seguida por tratamiento hidrotermico. Se efectuó utilizando una mezcla de illita como fuente de aluminio y silicio con hidróxido de sodio. El proceso de síntesis fue investigado en función del tiempo y la temperatura. Los efectos de la activación sobre la estructura y composición de la arcilla (Illita) fueron seguidos por las técnicas de microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja (FTIR). Los principales resultados de estas caracterizaciones mostraron que puede ser sintetizada faujasita como única fase a partir de la arcilla illita.

En el presente trabajo se estudia la remoción de los iones de Cr^{3+} y 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.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Directora: Luz Yolanda Fiallo Vargas, Codirector: Carlos Alberto Ríos Reyes.

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: CASTRILLON BELLO, Yenny Paola, CONTRERAS NIÑO, Víctor Darío.**

KEY WORDS: Illite, synthesis of faujasite, fusion alkaline, faujasite, heavy metal, 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.

The synthesis of Faujasite was performed using the alkaline fusion method followed by hydrothermal treatment. Was performed using a mixture of illite as a source of aluminum and silicon with sodium hydroxide. The synthesis process was investigated as a function of time and temperature in the hydrothermal. The effects of activation on the structure and composition of clay (illite) were followed by electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR). The main results of these characterizations showed that Faujasite can be synthesized as single phase from the illite clay.

In this paper we study the removal of ions Cr^{3+} and 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.

* Thesis of Degree

** Faculty of Science, School of Chemistry, Director: Yolanda Fiallo Luz Vargas, Co-Director: Carlos Alberto Rios Reyes.

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, que son altamente tóxicos, no biodegradables, y cancerígenos, proveniente de las industrias galvanoplastia, mineras, metalmecánicas, de pinturas, curtiembres, siderúrgicas, entre otras (Meena et al., 2005).

El desarrollo de los países requiere constante investigación dirigida hacia la implementación de tecnología actualizada y adecuada a las necesidades que se plantean en cada momento, tanto de carácter económico, social y ambiental. 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.

El presente trabajo de grado tiene como finalidad realizar la síntesis de una zeolita tipo faujasita utilizando como materia prima arcilla, la zeolita sintetizada se utilizó como material absorbente en dos efluentes contaminados de la industria de galvanizado que contiene cromo y níquel, verificando así la eficiencia del material zeolítico utilizado para retener dichos elementos.

Para conocer tanto el material de partida illita y los productos sintetizados zeolíticos Faujasita se utilizaron técnicas analíticas como difracción de rayos X (DRX), microscopía 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.

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).

Claire-Deville en 1862, describió la primera síntesis hidrotermal de una zeolita, la levynita y desde entonces se han obtenido numerosas zeolitas sintéticas. Barrer realizó en 1848 la primera descripción de la síntesis de zeolitas sintéticas. Barrer realizó en 1945 la primera clasificación de zeolitas basadas en consideraciones de tamaño molecular, y publicó en 1948 la primera descripción de la síntesis de zeolitas, que incluía el material sintético análogo al mineral mordenita. Barrer, inició estudios de síntesis de zeolitas para secado y purificación de gases. Así, entre 1949 y 1954, Milton y Breck descubrieron diversas zeolitas sintéticas de elevado valor comercial, entre ellas las zeolitas A, X e Y. Posteriormente, en 1956 Breck y colaboradores publicaron la estructura de la zeolita sintética A, estas zeolitas poseían una composición rica en Al y fueron las primeras que introdujeron comercialmente como adsorbentes y catalizadores.

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)₃ es poco soluble.

Steenbruggen and Holman (1998) realizaron una búsqueda de la aplicabilidad de la zeolita NaP1 enfocada en dos objetivos: primero, sus propiedades de absorción; y dos, el comportamiento de lixiviación de los metales pesados presentes en la zeolita después de adsorción. Con un producto zeolítico del 40% en NaP1, primero determinaron isotermas de adsorción para NH_4^+ , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} ; y segundo, la serie de selectividad. Los resultados para la selectividad iónica fueron $\text{Ba} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} \approx \text{Zn} > \text{Co} > \text{Ni}$.

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; Kobya, 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).

1.2. MARCO TEORICO

1.2.1. Arcilla

La arcilla proviene del latín “arguilla” y la palabra “clay” proviene del antiguo idioma que quería decir plástico (Villamizar et al., 1996). El significado de arcilla desde el punto mineralógico, engloba a un grupo de minerales, filosilicatos en su mayoría, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano inferior (inferior a 2 μm). Desde el punto de vista petrológico la arcilla es una roca sedimentaria, en la mayor parte de los casos de origen detrítico, con características bien definidas. En general, las arcillas son materiales terrosos compuestos principalmente por silicatos aluminicos o magnésicos hidratados de potasio, sodio y otros elementos (Mutis et al., 1983).

Propiedades fisicoquímicas de las arcillas

Las propiedades fisicoquímicas de las arcillas generalmente dependen de:

- ✓ Su morfología laminar (Filosilicatos).
- ✓ Tamaño de partícula (inferior a 2 μm).
- ✓ Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las laminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Como consecuencia de estas características, 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.

Superficie específica

Se define como el área de la superficie externa de la superficie interna de las partículas constituyentes, por unidad de masa expresada en m^2/g .

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

Como consecuencia de estos factores, presentan un valor elevado del área superficial y una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. En la tabla 1 se muestran algunos ejemplos de valores de área específica de algunas arcillas.

Tabla 1. Área específica de algunas arcilla

ARCILLAS	AREA ESPECIFICA (M2/G)
Caolinita de elevada cristalinidad	<15
Caolinita de baja cristalinidad	<50
Halloysita	<60
Montmorillonita	<50
Ilita	800-300
Sepiolita	100-240
Paligorskita	100-200

Fuente: (Mutis et al., 1983).

Capacidad de intercambio catiónico

Las arcillas tienen la capacidad de intercambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, la existencia de cargas en las laminas se compensa con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiables fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes. A esta propiedad se le conoce como capacidad de intercambio catiónico. En la tabla 2 se muestran algunos valores de la capacidad de intercambio catiónico para diferentes arcillas.

Tabla 2. Capacidad de intercambio catiónico de algunas arcillas

ARCILLAS	CIC (MEQ/100G)
Caolinita	3-5
Halloysita	10-40
Ilita	10-50
Clorita	10-50
Paligorskita	20-35
Montmorillonita	80-200
Vermiculita	100-200

Fuente: AITEMIN et al., 2005.

Esta propiedad se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un material a un determinado pH y 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.

- ✓ 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 el 80% de la carga neta de la partícula: 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 lamina (Emilia et al., 2000).

Capacidad de adsorción

El principal campo de aplicación de las arcillas es el de los adsorbentes ya que pueden adsorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar en los canales estructurales. Está relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se pueden dar de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y adsorción (cuando existe una interacción de tipo químico o físico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato). La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa y depende, para una misma arcilla, de la sustancia de que se trate. La adsorción de agua de arcillas adsorbentes es mayor del 100% con respecto al peso.

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 interlamina y a la carga de la lámina.

La absorción de agua en el espacio interlamina 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 interlamina 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 lamina, 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.

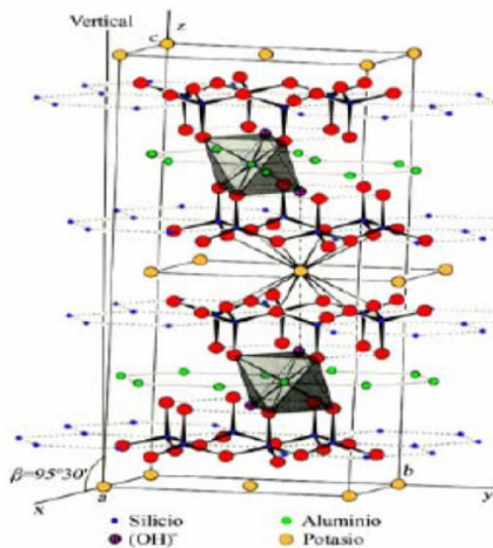
1.2.2. Illita

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 y

es un filosilicato o silicato laminar. La illita fue descrita en Maquoketa en Calhoun County, Illinois, EEUU, en 1937. El nombre deriva de Illinois. La illita también se nombra como hidromica o hidromoscovita.

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 ínter laminar.

Figura 1. Estructura de la illita



Fuente: AITEMIN et al., 2005.

La fórmula química es $(K, H_3O) (Al, Mg, Fe)_2 (Si, Al)_4 O_{10} [(OH)_2, (H_2O)]$, pero hay además considerable sustitución iónica.

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas de la Illita

ILITA	
Categoría	Mineral
Clase	Filosilicatos

Formula química	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$,
Masa Molecular	389.4 g
Color	Gris-blanco a plateado-blanco
Raya	Blanca
Transparencia	Translúcida
Sistema cristalino	Monoclínico
Dureza	1-2
Densidad	2.8 g/cm ³

Fuente: AITEMIN et al., 2005.

Se produce como agregados de pequeños cristales monoclínicos 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 4. Composición porcentual de los elementos de la illita

ELEMENTO	%	%
Potasio	6.03 % K	7.26 % K₂O
Magnesio	1.87 % Mg	3.11 % MgO
Aluminio	9.01 % Al	17.02 % Al ₂ O ₃
Hierro	1.43 % Fe	1.85 % FeO
Silicio	25.25 % Si	54.01 % SiO ₂
Hidrógeno	1.35 % H	12.03 % H ₂ O
Oxígeno	55.06 % O	-----
	100.00 %	95.27 % = total óxidos

Fuente: AITEMIN et al., 2005.

La illita es un filosilicato trilaminar, donde el Al^{+3} es el catión octaédrico dominante en la estructura de la lámina.

1.2.3. 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 feldespato potásico. Se encuentra en sedimentos que han sufrido diagénesis o metamorfismo de grado muy bajo.

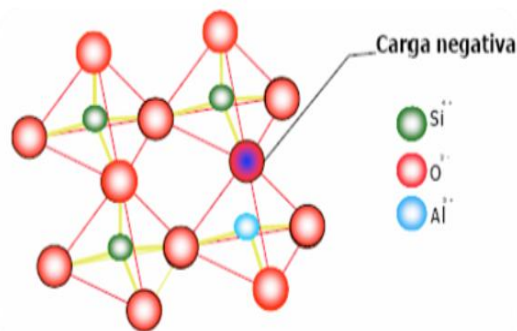
La presencia de illita y caolinita en un material arcilloso, confieren propiedades de plasticidad y resistencia mecánica en seco. La illita durante la cocción presenta una variación muy rápida de la porosidad y aumento brusco de la contracción (AITEM et al., 2005). A partir de los $400^{\circ}C$ experimenta 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 $900^{\circ}C$ y los $1000^{\circ}C$ se producen cambios cristalográficos y finalmente comienza la vitrificación, donde aparece la mullita aumentando la resistencia mecánica. (Niño, 2006).

1.2.4. 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 SiO_4 y octaedros de 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



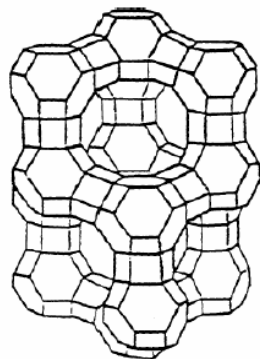
Fuente: Moreno, 2002; Benavides, 2007

La unión de varios tetraédricos (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 (Szostak et al., 1989). 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 Na^+ , Ca^{+2} , etc. Se llaman zeolitas por el hecho de poseer una estructura cristalina ordenada y propiedades como intercambiadores iónicos y como tamices moleculares e hidratarse reversiblemente. La composición química de las Faujasitas nos propone Mumpton, sería: $(\text{M}/_{2n}\text{O})\text{Al}_2\text{O}_3\text{xSiO}_2\text{yH}_2\text{O}$, 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.

La topología de la estructura de la zeolita es dada por la comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas (International Zeolite Association Structure Commission) (publico en 1978 la primera edición del Atlas of Zeolites Structure Types, en el se asigna un código de tres letras para un tipo estructural dado, independiente de su composición química.

Por ejemplo, Fau se designa a todos los tamices moleculares con estructura tipo Faujasita como las zeolitas X, Y o el zeotipo SAPO-37. Estos materiales, en la nomenclatura química y formulación de composiciones para zeolitas naturales y sintéticas de la IUPAC, se consideran variantes o subespecies del tipo estructural FAU.

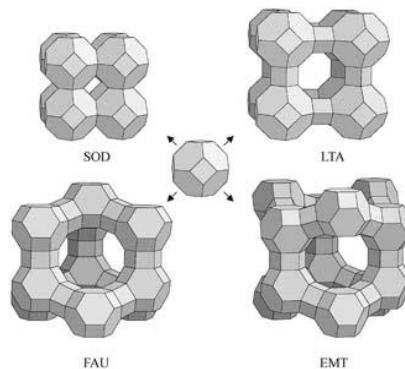
Figura 3. Celda unidad faujasita



Fuente: 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.



Fuente: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: $< 0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- ✓ 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.

Existen dos grandes grupos de zeolitas, las sintéticas y las naturales. La zeolitas sintéticas fue producida en 1950 por Linde de Unión Carbide Corporation en los Estados Unidos para ser utilizadas como intercambiadores iónicos, para luego incrementar su uso como catalizadores, adsorbentes o detergentes. Desde entonces se conocen diferentes patentes relacionadas con la síntesis de estos

materiales. Actualmente las zeolitas sintéticas se utilizan comercialmente más que las zeolitas naturales debido a la pureza de los productos cristalinos y a la uniformidad de los tamaños de partícula (Breck et al., 1974). Sin embargo, la preparación de zeolitas sintéticas a partir de fuentes químicas ricas en sílice y alúmina es costosa, lo cual podría ser reemplazado con el uso de minerales arcillosos, tales como la illita, la caolinita, y subproductos industriales (cenizas volantes o clinker natural).

Porosidad

Las zeolitas estructuralmente presentan canales internos, cavidad central de dimensiones moleculares 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 (BRECK et al.,1974).

En las zeolitas se presenta un comportamiento de C.I.I., lo cual depende de varios factores que determinan una mayor selectividad en las zeolitas a determinados cationes: naturaleza de las especies cationicas, temperatura, concentración de las especies cationicas 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).

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).

La 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.

Absorción

Las zeolitas se usan para la adsorción de una gran variedad de materiales. Esto incluye en secado, purificación y separación (HALES et al, 1971; METHIVIER et al., 1971). Pueden remover agua a presiones parciales muy bajas y son desinfectantes muy efectivos, con capacidad de más de un 25% en peso con agua. Pueden extraer químicos orgánicos volátiles de las corrientes de aire, separar isómeros y mezcla de gases.

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 polímetros 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 cationicas, del catión, su carga, etc.
- ✓ La temperatura.
- ✓ La concentración de las especies cationicas 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 hidrotermico, 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 hidrotermico 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 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 θ 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 θ en relación al haz de rayos X, el haz reflejado describirá un cono con el cristal en el ápice del cono. Sin embargo, cuando no tenemos un cristal 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 2θ , automatización electrónica.

1.2.6.2. 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, 2θ , 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 2θ
- ✓ Automatización electrónica

1.2.6.3. 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.

1.2.6.4. 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 morfológica del material analizado. A partir de él 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 ($\sim 100 \text{ \AA}$). 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).

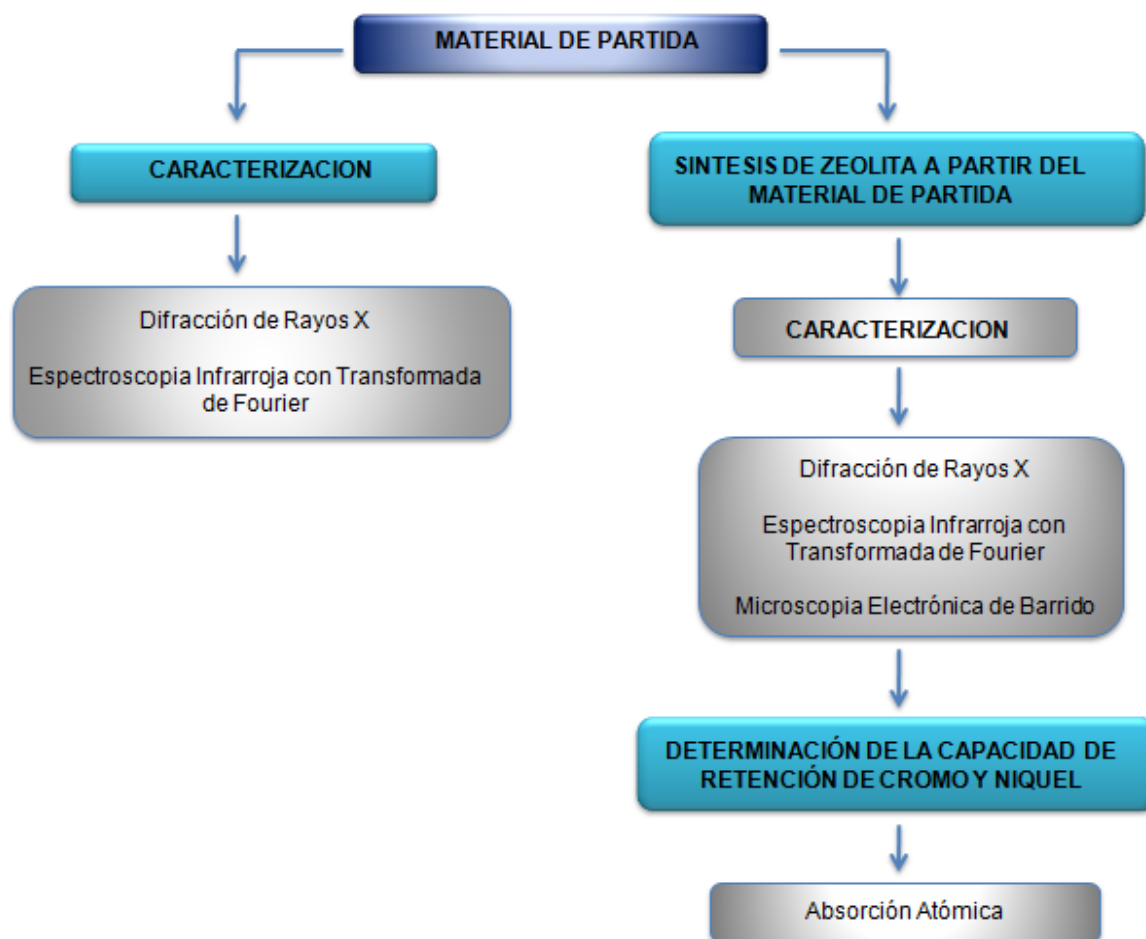
Interferencias químicas, provienen generalmente de la disposición incompleta de los compuestos de los elementos por determinar, por lo tanto los resultados analíticos pueden depender de otros elementos y radicales presentes en la solución, la mayoría de estas interferencias se remueven utilizando una 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 4).

Figura 5. Esquema general de la metodología



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

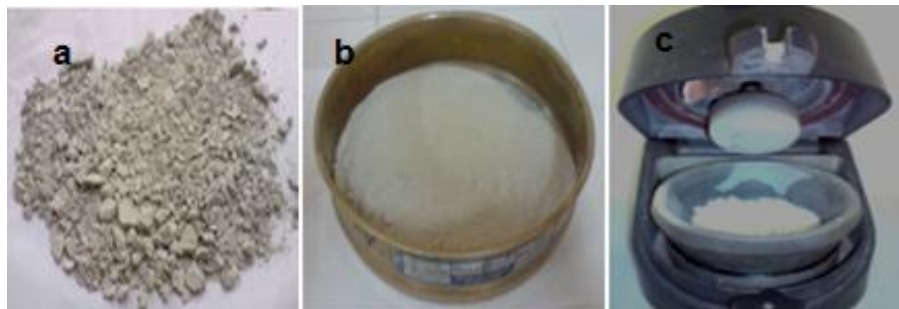
Se utilizó como material de partida una fuente de sílice y alúmina (arcilla) en la síntesis de materiales zeolíticos, la cual fue suministrada por la empresa El Macanal proveniente de la mina Barroblanco, ubicada en el municipio de Oiba en el departamento de Santander (Colombia).

2.1. TRATAMIENTO DEL MATERIAL DE PARTIDA

Se trituro la muestra original de arcilla 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 se a maceró hasta obtener el material pulverizado.

Se tamizo por medio de un Tamiz Mesh de 63 micras con el fin de obtener el tamaño de partícula adecuado. (Figura 6).

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



2.2. CARACTERIZACION DEL MATERIAL DE PARTIDA

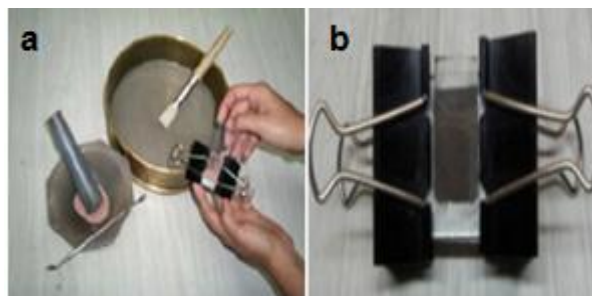
2.2.1. Caracterización mineralógica por Difracción de Rayos x

Se realizo la preparación del material de partida (arcilla) para el análisis cualitativo, este procedimiento se realizo con el fin de conocer las fases presentes e identificar qué tipo de arcilla.

Preparación de la muestra

Una pequeña muestra de aproximadamente 0.3 gramos del material de partida (arcilla) se pulverizo en un mortero de ágata hasta lograr un tamaño de grano uniforme de 38 μm y se paso a través de un tamiz de Mesh de 400, por ultimo fue montada en un porta muestra mediante la técnica de llenado lateral (McMurdie et al., 1982). (Figura 7).

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 Cu-K α (K= 1,5406 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.

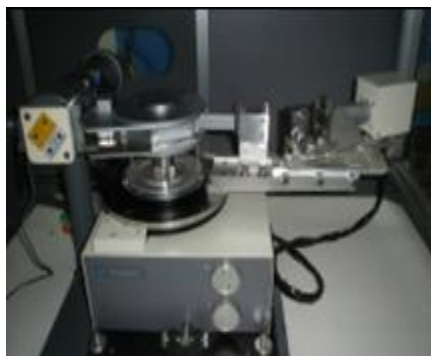
El espécimen seleccionado del material de partida (Ilita) fue montado en un portamuestra de aluminio mediante la técnica de llenado lateral. Se realizó en un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB bajo las siguientes condiciones que se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Condiciones de análisis de un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB.

Voltaje	40(kV)
Corriente	30(mA)
Rendijas (Slits) DS	1.0°
RS	0.3mm
SS	1.0°
Muestreo	0.02° 2theta
Rango de Medición	2°-70° 2theta
Radiación	CuK α 1
Monocromador	Grafito

Detector	Centelleo
Tipo de barrido	a pasos
Tiempo de muestreo	0.7 segundos

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 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 400cm^{-1} y 4.000cm^{-1} .

La muestra sólida del material de partida y sus productos zeolíticos se mezcló con bromuro de potasio (KBr) puro y se seco 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 y los grupos funcionales, se realizó la síntesis para obtener la zeolita tipo faujasita. El procedimiento se llevó a cabo inicialmente por fusión alcalina seguida de tratamiento hidrotermico, se utilizó como agente activante hidróxido de sodio (NaOH). Adicionalmente, se estudio la influencia de la temperatura y el tiempo de reacción efectuado en el tratamiento hidrotermico 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 en forma de gránulos con 30g arcilla con relación 1/1.2 en peso (g de materia prima / g de activador alcalino) durante 10 min., la mezcla se transfirió a tres crisoles de porcelana y se llevó a una estufa a 600°C por 1h, se obtuvo 68g de producto alcalino fusionado, la cual se dejó en reposo durante 3h y en un vaso de precipitado 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 min hasta que se obtuvo la homogenización de los hidrogeles.

Se transfirió la mezcla en 4 reactores de politetrafluoroetileno PTFE (Teflón) de 200 ml y se dejó reposar durante 24 h a temperatura ambiente. Se llevó los reactores a un horno calibrado a 80°C bajo condiciones estáticas por tiempos de reacción (síntesis hidrotermal convencional) de 6, 12, 24, 48, 72, 96 h. Al terminar cada proceso de síntesis se retiraron los reactores del horno, el producto fue recuperado por filtración y el filtrado se llevó a una estufa precalentada a 60°C durante una 1h para ser secada, finalmente se pesó el material y se guardó en bolsas plásticas herméticamente selladas. En la figura 9 se muestra las figuras tomadas durante el proceso de síntesis y en la tabla 6 se relacionan las condiciones experimentales utilizadas en la transformación hidrotermal del material arcilloso ilita.

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) Muestras en los reactores (PTFE).

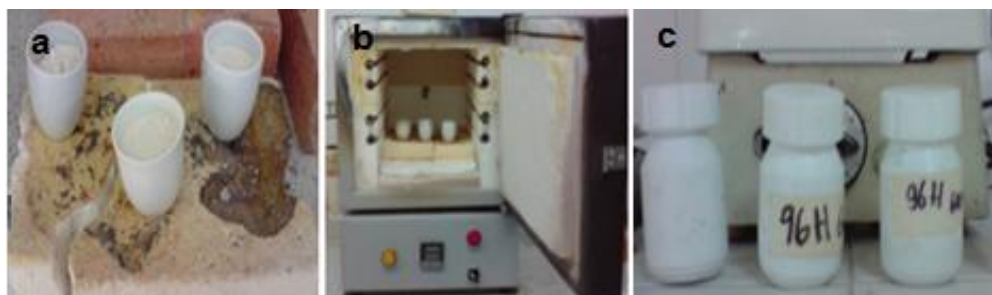


Tabla 6. Condiciones de síntesis y productos zeolíticos.

	Relación ilita/act. Alc.	Fusión alcalina		Relación producto fusionado/agua (g/ml)	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

2.3.1. Proceso de formación de la zeolita tipo Faujasita

La transformación del material de partida se puede resumir en dos procesos: (1) la destrucción de la estructura de aluminosilicatos y (2) la cristalización de un marco estructural de la zeolita.

Los mecanismos de reacción que se presentan en la síntesis de faujasita a partir de ilita por medio de la función catalítica previo a la reacción hidrotermal, se pueden observar (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 rearrreglo de los octaedros de aluminio y los tetraedros de silicio que constituyen los compuestos iniciales. La síntesis hidrotermico de las zeolitas puede ser descrita periodo de inducción, nucleación y crecimiento del cristal (Cundy et al., 2005).

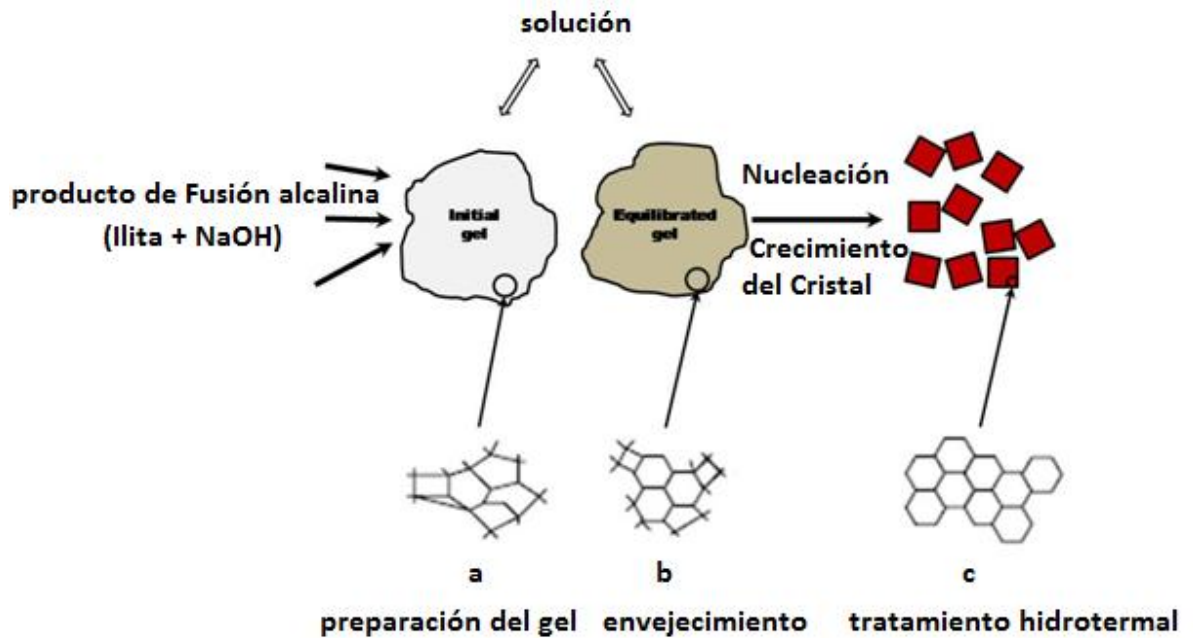
El periodo de inducción se refiere específicamente al tiempo que ocurre al inicio de la reacción y el punto donde el producto cristalino es detectado. El tiempo inicial empieza el proceso de preparación del gel en 0 minutos y finaliza a las 96 h, la cual fue detectada por la técnica de difracción de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

Los reactivos amorfos que contienen silica y alúmina son mezclados con una fuente de cationes, en medio 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 llevo a cabo a partir de materiales 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.

La estructura del gel se debe a una reacción en la cual se forma 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 silicato conducen a

diferentes en las estructuras del gel y por lo tanto a diferentes mayores en las fases zeolitas producidas. (Figura 10).

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



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) presentes en la mezcla reactiva.

Al calentar el gel por un tiempo prolongado da el crecimiento de los cristales de faujasita. Debido a que el material de partida presenta a demás de sodio otros metales, estos hacen parte de los silicatos formados en el paso de fusión, estos 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 de 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.

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. CARACTERIZACIÓN 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 que fueron descritas anteriormente en la caracterización del material de partida y por último la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido, que se describe a continuación.

2.4.1. Microscopia electrónica de barrido

La técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), se utilizó para evaluar las características morfológicas de los productos zeolíticos, es una técnica versátil que es utilizada para la observación y análisis de superficie suministrando información de textura, tamaño de poro, relieve, forma de grano y las características físicas con dimensiones micrométricas y manométricas, también permite realizar observaciones en tres modos diferentes de operación: alto vacío, bajo vacío y en condiciones ambientales, por lo que dispone de detectores especiales para la elaboración de imágenes de SE (secondary electrons) y BSE (back-scattered electron microscopy).

El análisis elemental se realizó con un Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental marca FEI modelo Quanta 200 localizado en el Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT) (Maracaibo, Venezuela), el cual presenta un dispositivo de emisión de campo FEG (Field emission Gun) . (Tabla 7).

Se realizó bajo las siguientes condiciones:

Tabla 7. Condiciones de análisis por SEM

CONDICIONES	
Magnificación	100-6000x
Distancia de trabajo (WD)	7.0
Volt. de aceleración (HV)	8.4 kV
Tamaño del haz (spot)	3.0
Modo	SE
Detector	LFD

2.4.2. Análisis por Espectroscopia de Absorción Atómica

Para la cuantificación del contenido de Cromo (Cr^{3+}) y Níquel (Ni^{2+}) en las muestras provenientes de la empresa de galvanizados Nicrom que se encuentra ubicada en el área metropolitana de Bucaramanga. Entre las características físicas de la muestra de Cromo, en general, esta presenta un color amarillo y no contiene ningún sólido suspendido, la muestra de Níquel, presenta un color transparente y tampoco contiene sólidos suspendidos.

Se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica marca PERKIN-ELMER que se encuentra en el laboratorio de Química Instrumental de la Universidad Industrial de Santander.

Los parámetros utilizados para el análisis por medio de absorción atómica se muestran en la tabla 8. 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 Cr³⁺ y Ni²⁺ en las muestras.

Tabla 8. Parámetros de Absorción Atómica para el Cr y Ni

	Cromo	Níquel
PARAMETRO	DATOS	DATOS
Longitud de onda	357.8 nm	232.1 nm
Rango lineal	5 µg/ml	5 µg/ml
Mezcla de gases	Aire-Acetileno	Acetileno-Aire
Lámpara de Cátodo hueco	Cr	Ni
Interferencias	Hierro y Níquel	

Fuente: Perkin-Elmer

2.5. PROCEDIMIENTO EN LA PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES PATRÓN DEL CROMO (Cr) Y NÍQUEL (Ni)

Para la cuantificación de la muestra de Cromo y Níquel se realizó con un espectrofotómetro de absorción atómica y se construyeron las curvas de calibración partiendo de dos concentraciones estándar suministradas por la Merck de 1000 ppm (µg/ml) de Cr³⁺ y Ni²⁺. Es importante señalar que la determinación por absorción atómica, implica una alta dilución de las muestras.

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 c_1 , c_2 , v_1 y v_2 son las concentraciones y volúmenes iniciales y finales de los iones en solución.

$$1000 \text{ ppm} \times 10 \text{ ml} = C_2 \times 100 \text{ ml}$$

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

Por lo tanto la concentración final de Cr^{+3} y Ni^{+2} fue de 100 ppm.

La preparación de las curvas de calibración se realizó dentro de las normas establecidas para los rangos de concentración de Cr^{+3} y Ni^{+2} .

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 Cr^{+3} y Ni^{+2} se transfirieron a un matraz de 100 ml, se adicionó 0,5 ml de ácido nítrico concentrado (NH_3) y se aforo a 100 ml con agua destilada, respectivamente.

La concentración de cada una de las soluciones de Cr^{+3} y Ni^{+2} , se determinó por la ecuación 1. Después se obtuvieron las concentraciones finales del patrón de Cr^{+3} y Ni^{+2} . se llevaron al espectrómetro de adsorción atómica para obtener la absorbancia de cada solución patrón y así obtener la curva de calibración, ajustando primero la línea base y pasando el blanco de calibración, se obtuvo las absorbancias correspondientes para cada solución patrón registrándolas en las tablas 9 y 10, con el fin de encontrar la concentración de las muestras problema las graficas se muestran en las figuras 11 y 12.

Tabla 9. Datos de absorbancia y concentración del patrón de Cr^{3+}

Conc. (ppm)	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^{3+}

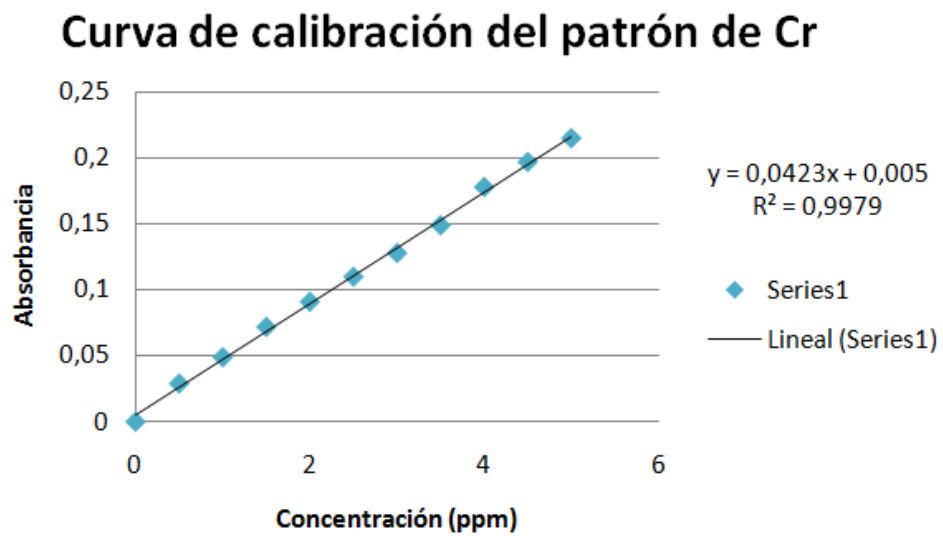
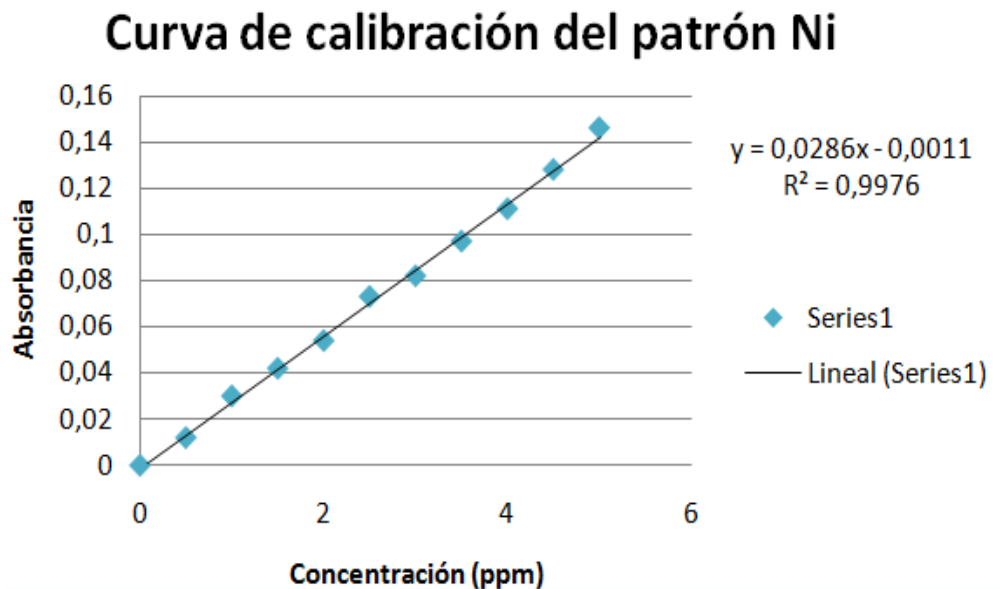


Tabla 10. Datos de absorbancia y concentración del patrón de Ni^{2+}

Conc. (ppm)	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 Ni²⁺



2.5.1. Curva de calibración de los patrones de cromo y níquel

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

Inicialmente se tomo una alícuota de 10 ml de la muestra problema, se adiciono en un matraz y se aforo 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 llevo a un matraz, se adiciono 1 ml de acido nítrico (HNO₃) y se aforo a 100 ml con agua destilada respectivamente para mejorar las condiciones de adsorción.

Se llevo al espectrómetro de adsorción atómica y se obtuvo la absorbancia de cada solución de la muestra de Cr⁺³ y Ni⁺², los datos obtenidos se registraron en la tabla 11.

Tabla 11. Absorbancia de la muestra de Cr⁺³ y Ni⁺²

#	Vol. (ml)	Cr ⁺³	Ni ⁺²
		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 la muestra de Cr⁺³ y Ni⁺² se utilizo la ecuación de las curvas de calibración para hallar la concentración de cada solución de las muestras de Cr⁺³ y Ni⁺².

El cálculo de concentración de las muestras por regresión lineal se aplico la ecuación de la recta de la curva de calibración del patrón 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 del Níquel.

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

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

$$x = \frac{y + 0.001}{0.028}$$

En la tabla 12 y 13, se muestran las concentraciones de las soluciones y la concentración de la muestra.

Tabla 12. Datos de concentración de las soluciones y las muestras de Cr³⁺

	Absorbancia	Conc. Solución (ppm)	Factor de dilución	Conc. Muestra (ppm)
1	0	0	0	0
2	0,154	3,5343	33	117,81
3	0,202	4,7108	25	117,7
4	0,247	5,8137	20	116,3

Tabla 13. Datos de concentración de la muestra de Ni²⁺

	Absorbancia	Conc. Solución (ppm)	Factor de dilución	Conc. Muestra (ppm)
1	0	0	0	0
2	0,036	1,2648	100	134.39
3	0,102	3,8735	33	130.70
4	0,142	5,4545	25	135.41
5	0,167	6,4427	20	128.85

Se halló la concentración promedio para la muestra de cromo

$$\text{Conc.} = \frac{117,81 + 117,7 + 116,3}{3} = 117,3 \text{ ppm}$$

Por lo tanto, se encontró la concentración de la muestra de Cr³⁺ con un valor de 117 mg/L.

Para la muestra de Níquel:

$$\text{Conc.} = \frac{134,39 + 130,70 + 135,41 + 128,85}{4} = 132,33 \text{ ppm}$$

Por lo tanto, encontramos que la concentración de la muestra de Ni²⁺ es de 132.33 mg/L.

2.6. PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR LA CAPACIDAD DE RETENCIÓN DE LA FAUJASITA EN LAS MUESTRAS DE CROMO Y NÍQUEL

Se determino la capacidad de retención la zeolita tipo Faujasita utilizando dos muestras provenientes del proceso de galvanizado, a las cuales se les determinó la concentración utilizando el procedimiento descrito en el ítems anterior, la muestra de Cr^{3+} presentó una concentración de 117.3 mg Cr/L y la muestra de Ni^{+2} presentó una concentración de 132.3 mg Ni/L.

Se evaluaron bajo los mismos parámetros, variando la cantidad de adsorbente (0,25 y 0,5 gr) y el tiempo de agitación, y manteniendo constante el volumen de la muestra (50 ml), la temperatura (25 °C) y la velocidad de agitación (15 rpm), los parámetros utilizados se escogieron con el fin de trabajar a condiciones ambiente, y minimizar al máximo el impacto ambiental.

Inicialmente se transfirió 50 ml de la muestra de cromo con una pipeta graduada, se trasladó a un frasco con 0,25g 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 g. La mezcla se agito manualmente para mayor homogenización, se traslado a un Sheaker marca BIOT-04 (GFL) y se efectuó la agitación durante 5 minutos. (Figura 13).

Figura 13. a) Muestras de Cr^{+3} y Ni^{+2} en recipiente de ámbar. b) Muestras de Cr^{+3} y Ni^{+2} en el Sheaker. c) Peachimetro con muestras de Cr^{+3} y Ni^{+2} d) Conductimetro con muestras de Cr^{+3} y Ni^{+2}



Posteriormente, la mezcla de Cr^{3+} y faujasita fue filtrada por medio de la técnica de filtración por gravedad y depositada en un pastillero de ámbar de 180g (Pet), luego se midió el pH con un peachimetro marca Schott Instrument y la conductividad con un Conductimetro marca Metrohm ubicados en el laboratorio de Gimba (Grupo de Investigación) en la sede de Guatiguara de la Universidad Industrial de Santander.

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

Para encontrar la cantidad que removió la Faujasita en las muestras de Cromo y Níquel, se procedió a hallar la absorbancia de cada solución con el siguiente procedimiento, inicialmente se transfirió 5 ml de la solución que se encontraba dentro de un recipiente de ámbar (Pet) a un matraz de 100 ml y la cual se aforo con agua destilada, posteriormente se llevo al espectrofotómetro de absorción atómica para obtener la absorbancia de las soluciones de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 120, 240, 360, 720 y 1440 min para cada cantidad de absorbente de 0,25 y 0,5g.

A partir de las metodologías se obtuvo un material zeolítico Faujasita (Fau). La aplicación industrial de esta zeolita depende principalmente de su CEC y su tamaño de poro. La faujasita tiene elevada CEC por lo que tiene gran aplicabilidad en el tratamiento de aguas residuales, especialmente en la extracción de metales pesados.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

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.

3.1.1. Caracterización mineralógica por Difracción de Rayos x

Se muestra en la figura 14 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 Ilita $(K,H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$, es la fase predominante en el material de partida, indicando un alto grado de cristalinidad, fue identificada por una serie de reflexiones de 10,1 Å, 4.98 a 5.01 Å, 3.33 Å y 2,89 a 2,92 Å.

La composición química de la ilita es 63.02% de SiO_2 , 29.08% Al_2O_3 , K_2O 3,54%, 1,43% de TiO_2 , 1.20% Fe_2O_3 , 1.11% de MgO , CaO 0.22, y 0.16% Na_2O .

La muestra corresponde a una arcilla Ilita de tipo filosilicato con presencia de otros minerales (figura 14). También se encontró en menor proporción las fases cristalinas de Anastasa (TiO_2) y Caolinita $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ y cuarzo (SiO_2) el cual

es identificado por sus reflexiones en 4,26 Å y 3,35 Å (picos más intensos). El pico de illita 3,33 Å y el pico de cuarzo 3,35 Å se pueden solapar y por lo tanto son difíciles de identificar. En la tabla 14 se muestra las fases encontradas en el material de partida.

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

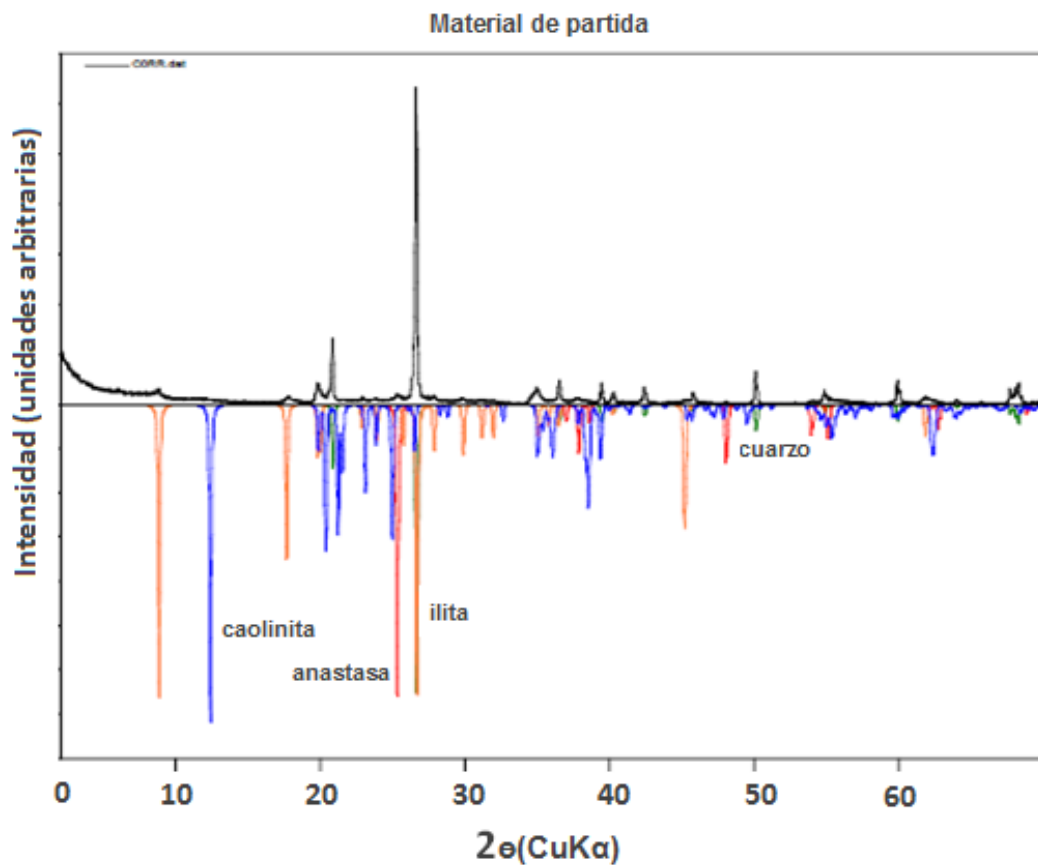


Tabla 14. Fases cristalinas del material arcilloso

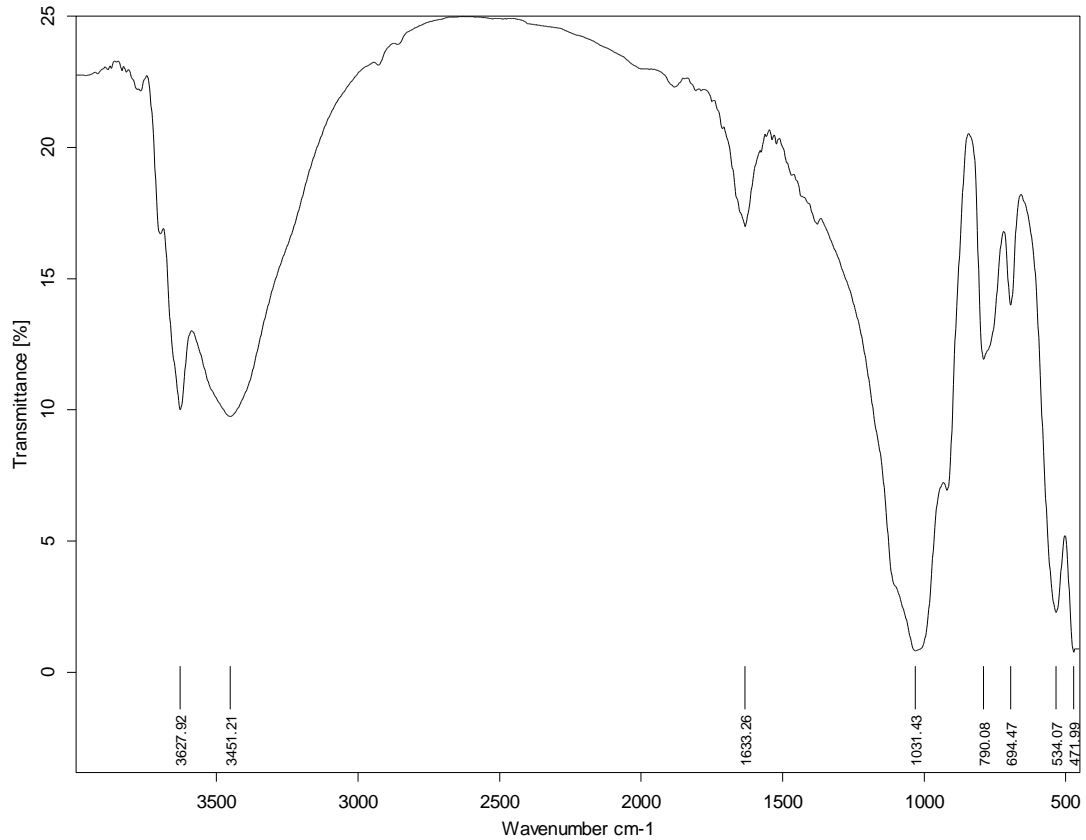
NOMBRE	FASE CRISTALINOS	Color
Cuarzo	SiO ₂	Verde

Anatasa	TiO ₂	Rojo
Illita	(K,H ₃ O)Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	Naranja
Caolinita	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	Azul

3.1.2. Análisis por Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier

En la figura 15 presentan 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 Illita es un filosilicato o silicato laminar cuya fórmula química es (K,H₃O)(Al, Mg, Fe)₂(Si, Al)₄O₁₀[(OH)₂, (H₂O)].

Figura 15. Espectro de infrarrojo del material de partida Illita



El espectro del material de partida muestra las bandas características de las fases aluminosilicatos y α -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 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 cm^{-1} se asociada con la vibración de estiramiento asimétrico Si-O-Si y se asigno con el modo de estiramiento de T-O (T=Si, Al). Presenta una banda característica alrededor de 790.08 cm^{-1} asignada a las vibraciones de conexión de Si-O-Si característica a las bandas del cuarzo. La banda presente en 694.47 cm^{-1} se asocia a las vibraciones de tensión asimétrica de Si-O y Al-O y la banda alrededor de 534.07 cm^{-1} corresponde a los anillos dobles que se encuentra en el material de partida. La banda de absorción alrededor de 471.99 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 cm^{-1} se puede asignar a la presencia de la molécula del agua. Presenta una banda de intensa media alrededor de 3627.92 cm^{-1} se puede atribuir a los enlaces de hidrogeno de la molécula de agua a la superficie del oxigeno (Perraki y Orfanoudaki, et al., 2004).

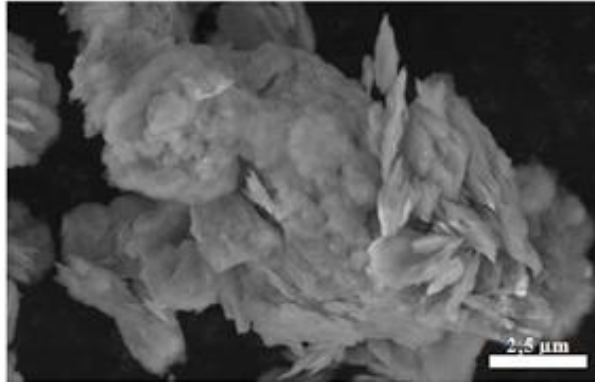
La banda ancha 3451.21 cm^{-1} asociadas con la vibración de tensión de los grupos octaédricos O-H y otra alrededor de 1633.26 cm^{-1} asociadas a la vibración de Flexión del O-H, debidas a las moléculas del H_2O que se encuentra presente en el material de partida ilita (Correos y Boreret al., 2002).

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 Illita por medio de la fusión alcalina previa al tratamiento hidrotermico. (Figura 16).

Figura 16. Imagen de SEM del material de partida Illita



Según la imagen de SEM mostrada anteriormente el material de partida Illita, donde se observa cristales alargados exhibiendo el sistema monoclinico prismático, la illita se puede reconocer por sus hojas o cristales de escamas grandes.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS ZEOLITICOS

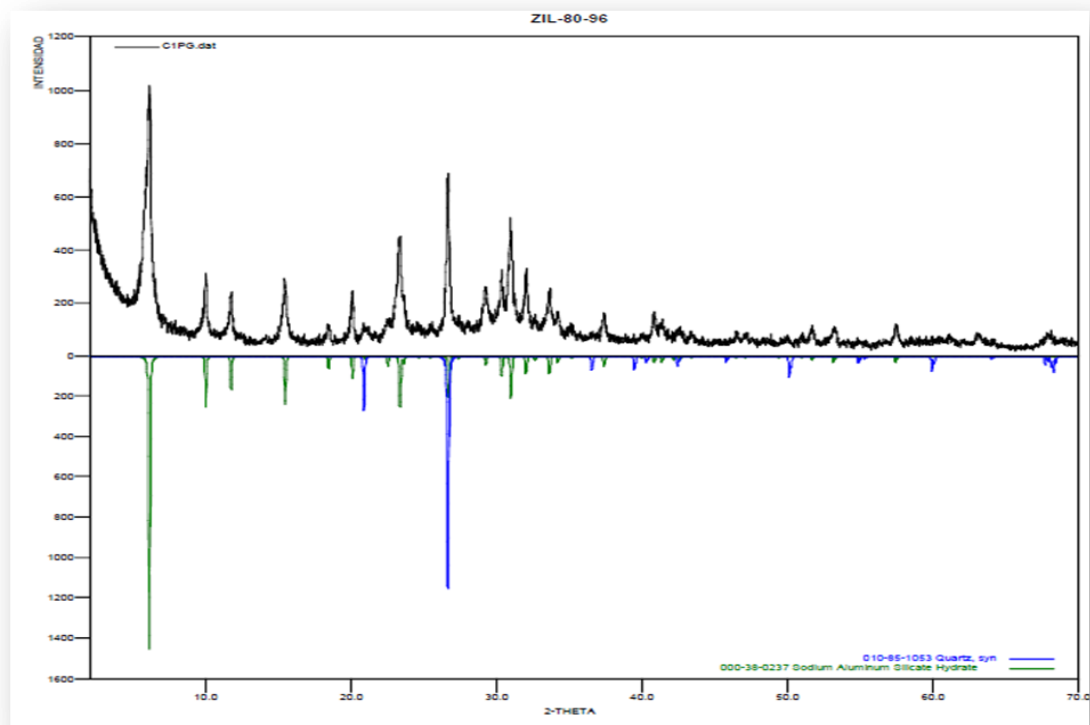
La síntesis de Faujasita se realizo a partir de algunos parámetros que afectan su proceso de formación tales como la composición mineralógica del material de partida, temperatura y tiempo de tratamiento hidrotermico.

3.2.1. Caracterización mineralógica por Difracción de Rayos x

Luego de la reacción de este material arcilloso en una solución alcalina con relación 1/1.2, 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, los cuales aumentan en intensidad con el tiempo de reacción.

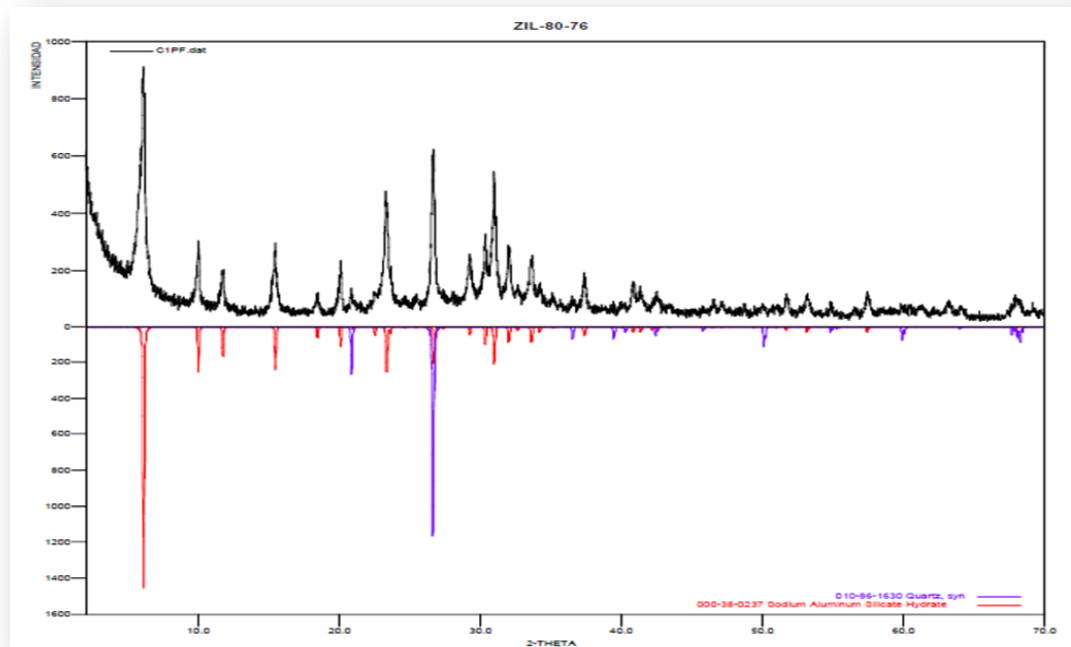
Los perfiles de difracción de rayos x que arrojo por esta técnica de análisis se observo que presentaba las fases de silicato de sodio, aluminosilicatos y cuarzo que son fases pertenecientes a la Faujasita pero el difractograma fue el que tuvo un tiempo de reacción de 96 horas. Como se puede observar en la figura 17, al aumentar el tiempo de reacción a 96 h y a una temperatura constante de 80°C, ocurre la trasformación total del material de partida la Illita 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 y 80°C a 96 horas



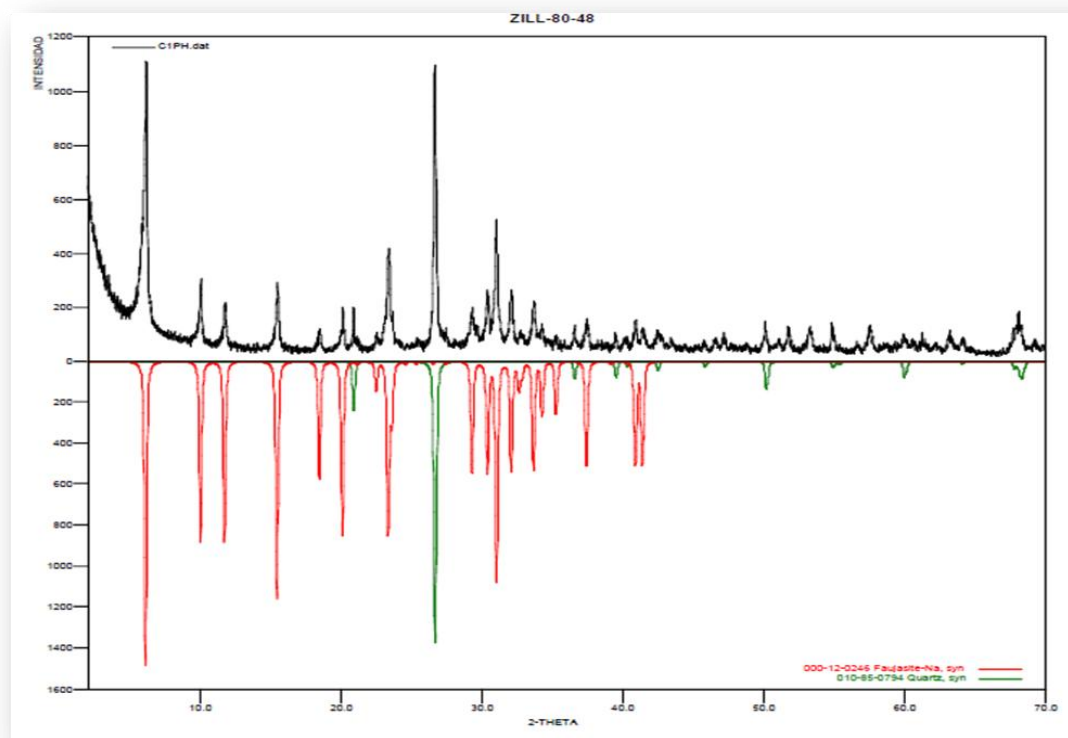
En la figura 18 se muestra el difractograma a un tiempo de 72 y 80°C

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



Como se puede observar en la figura 18, a una temperatura de 80°C y a un tiempo de reacción de 48 horas, existe poca transformación de la ilita al sólido de interés, ya que en el difractograma correspondiente, se puede notar que gran parte del material obtenido es amorfo, aunque se observa algunas reflexiones de baja intensidad correspondiente a la Faujasita debido al poco tiempo de reacción, la cual no fue suficiente para formar la zeolita deseada.

Figura 19. Perfil de difracción de rayos X de la zeolita de la faujasita a 80°C y 48 h



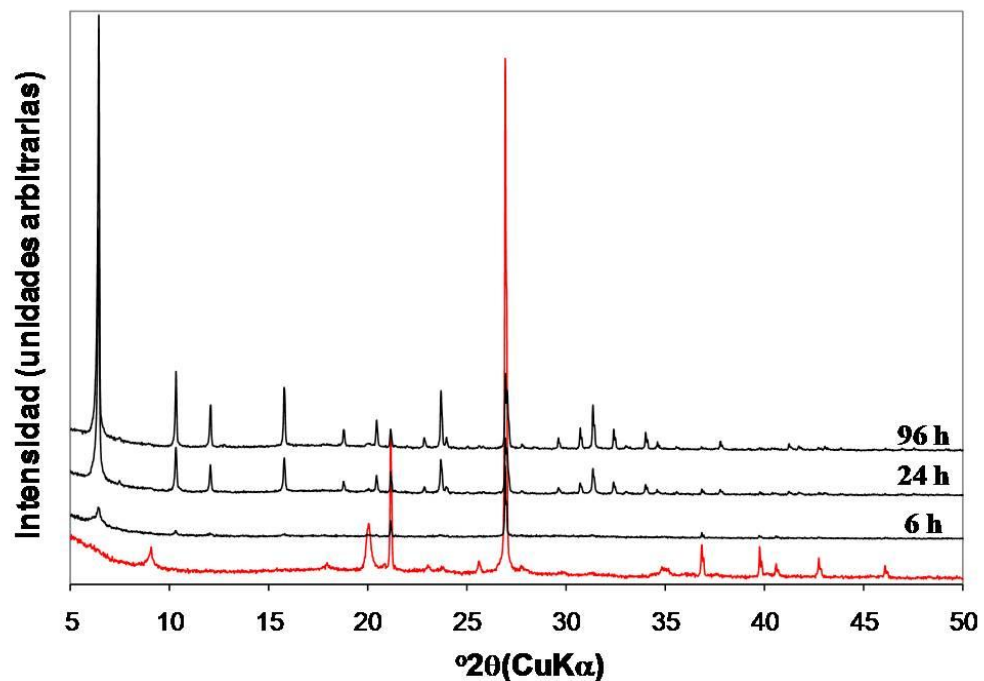
En la tabla 15 se presenta las fases cristalinas presente en la Faujasita y cuarzo (SiO_2) a una temperatura de 80°C a 48, 72 y 96h.

Tabla 15. Fases cristalinas de Faujasita Sódica a una temperatura a 80°C a 48, 72 y 96h

NOMBRE	FASE Cristalinos	Color
Faujasita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2.4\text{O}_8 \cdot 8.6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Rojo
Cuarzo	Si O_2	Verde, azul

En la figura 20, se compara 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 secada a 80°C a 96 h.

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



En la figura 20 muestra la comparación de los patrones de difracción de rayos x, se obsevo la reducción de la intensidad de los picos característicos del material de partida (lilita) y la aparición de nuevos picos correspondinete a los productos zeolíticos obtenidos, muestran un aumento en la intensidad de los picos con relación al tiempo de reacción.

Después de un tiempo de 48 h, los picos representativos de la faujasita (Fau) empiezan a aparecer pero con cierto grado isomorfo, la cristalinidad máxima ocurre después de las 96 h de reacción.

Por lo tanto, se puede concluir que el tiempo de reacción influye considerablemente en la cristalinidad de los productos zeolíticos obtenidos.

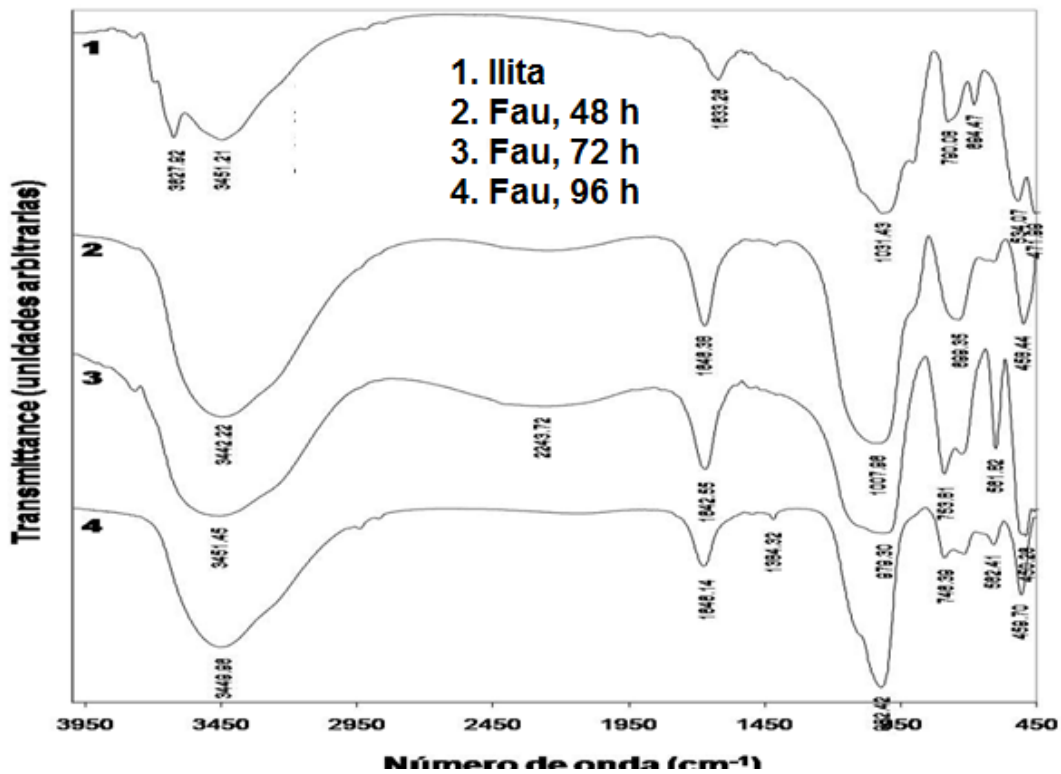
3.2.2. Análisis por Espectroscopia Infrarroja

Los espectros obtenidos a través de la espectroscopia infrarroja muestran cambios significativos cuando al material de partida reaccionaron en condiciones alcalinas previo al tratamiento hidrotermico, 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 caracterizo 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 el sólido es muy higroscópico.

Las bandas comprendidas entre las regiones de 1200 y 400 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 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 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 cm^{-1} asociada a las vibraciones de flexión y asignada a modos de flexión de Si-O y Al-O. (Figura 21).

Figura 21. Espectros infrarrojos de illita y productos zeolíticos (faujasita)



Las bandas entre las regiones de 1600 y 3700 cm^{-1} se puede asignar a la presencia de la molécula del agua. Se presenta una banda ancha en 3442.22 cm^{-1} asociadas con la vibración de tensión del O-H y otra de menor intensidad alrededor 1646.38 cm^{-1} asociadas a la vibración de Flexión del O-H correspondiente a los iones O-H del agua que se encuentra entre las jaulas de la estructura de la faujasita (Rujiwatra et al., 2004).

Del espectro anterior se observa la desaparecieron tres bandas después de la modificación del material de partida illita por medio de método de fusión alcalina obteniéndose zeolitas tipo faujasita, la principal diferencia entre ellas son las señales de mediana intensidad 790.08 cm^{-1} asociada a la presencia de la hidroxiladita que es una fase zeolitica que se puede formar en la faujasita y

534.07 cm^{-1} asociada a los anillos dobles que parecen solo en los productos zeolíticos (Grujic et al., 1989).

Las bandas características de vibración de illita no aparecen en los productos finales, mientras que el cuarzo presente en el producto final se caracteriza por las bandas de las vibraciones que aparecen a 700, 780 y 800 cm^{-1} se asocia con T-O (T = Al, Si) simétrica vibraciones de estiramiento.

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 son a 80°C durante 96h de tratamiento hidrotérmico partiendo de Illita. A estas condiciones se llevo a cabo el estudio del proceso de síntesis de zeolita tipo faujasita mediante fusión alcalina seguida al tratamiento hidrotérmico. Por este método el material cristalino como la mayoría del material amorfo de la Illita es transformado en compuestos solubles que facilitan la formación de la Faujasita y se evita el residuo de fases cristalinas presentes en el material de partida en el producto zeolítico obtenido.

Obteniendo este resultado se prosiguió a la aplicación de la zeolita tipo Faujasita en la remoción de elementos pesados como Cr^{3+} y Ni^{2+}

3.3. RETENCIÓN 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 absorción de Cr^{3+} y Ni^{2+} utilizando faujasita como material absorbente. (Figura 16).

Estas mediciones se realizaron con el objetivo de garantizar el proceso de absorción, 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 absorbente el pH aumenta abruptamente hasta que se estabiliza con el tiempo de contacto a los 360 minutos para las dos dosis de faujasita utilizadas (0,25 y 0,5 mg/L). El pH aumenta principalmente debido a la disolución del absorbente en la muestras que contiene Cr ya que se produce una mayor interacción entre la superficie y el adsorbato, pero en el tiempo de contacto de 240 minutos hay un descenso del pH esto se debe al proceso de agitación. En la figura 23 se presenta el mismo caso para la conductividad.

Tabla 16. Datos de pH y conductividad para el Cromo a 0,25 y 0,5 g

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

Figura 22. Graficas de la variación del pH en función del tiempo para el Cr (ac) con cantidad de absorbente de 0,25 y 0,5 g y con un volumen de 50 ml

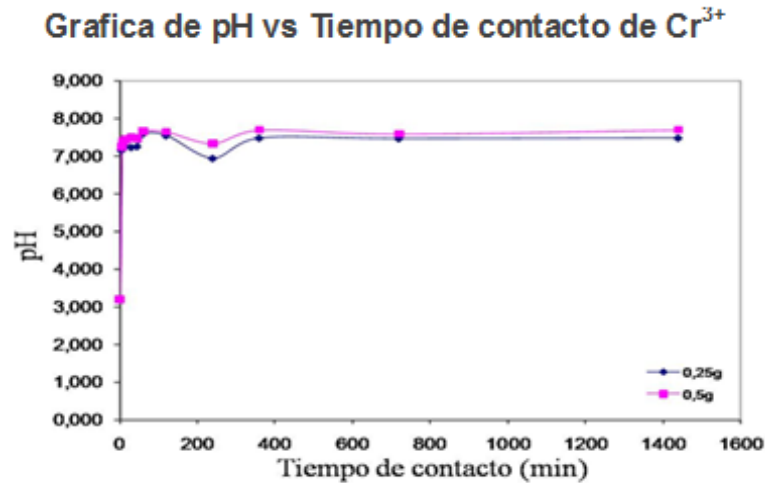
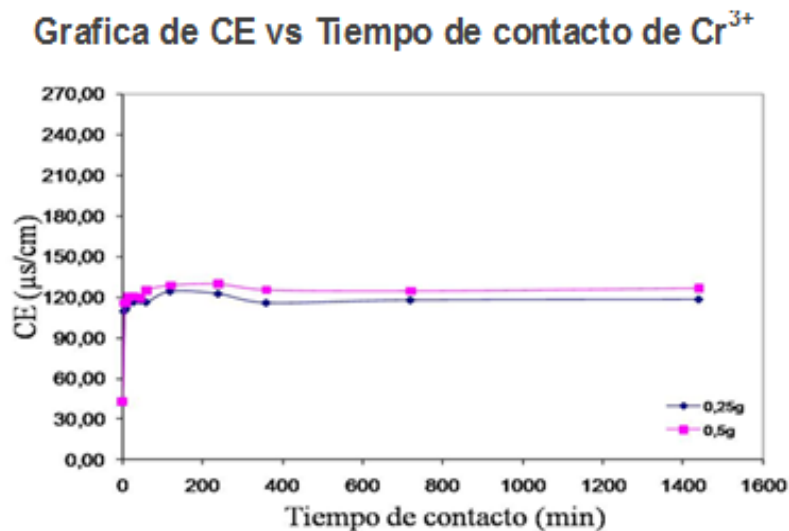


Figura 23. Graficas de la variación de la conductividad (mS/cm) en función del tiempo para el Cr (ac) con cantidad de absorbente de 0,25 y 0,5 g y con un volumen de 50 ml



En la tabla 17 se puede observar el tiempo de reacción respecto al pH y la conductividad del Níquel, las graficas se pueden apreciar en las figuras 24 y 25.

Tabla 17. Datos de pH y conductividad para el Níquel a 0,25 y 0,5 g

NIQUEL				
min	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 24. Graficas de la variación del pH en función del tiempo para el Ni (ac) con cantidad de absorbente de 0,25 y 0,5 g y con un volumen de 50 ml

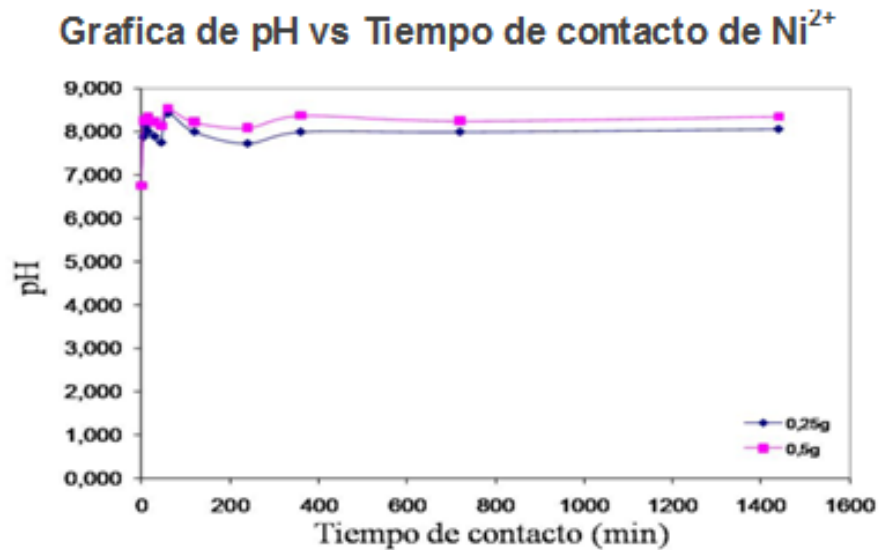
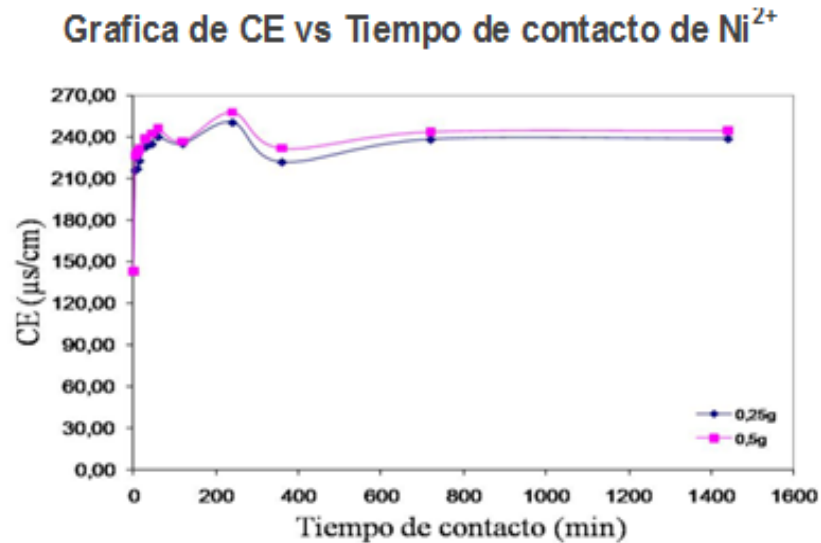


Figura 25. Graficas de la variación de la conductividad (mS/cm) en función del tiempo para el Cr (ac) con cantidad de absorbente de 0,25 y 0,5 g y con un volumen de 50 ml



Los valores más altos de pH obtenidos en las muestras de cromo y níquel

El pH aumenta principalmente debido a la disolución de la absorbente en el proceso de agitación (Genç-Fuhrman et al., 2007). Los valores mas altos de pH se debe a la hidrolisis y al intercambio catiónico en la reacción de la faujasita en las muestras de Cromo y Níquel.

Los resultados obtenidos en las graficas de pH respecto al tiempo de reacción son muy similares a estudios previos a la retención de metales pesados (Pitcher et al., 2004).

3.3.2. Remoción de los iones Cr⁺³ y Ni⁺²

En las figuras 26 y 27 muestra la concentración de Cr en función del tiempo de contacto para las cantidades de absorbentes evaluadas, según el comportamiento, indican que el absorbente Faujasita produce una disminución de la concentración

de la muestra de Cromo durante los primeros cinco minutos de tiempo de contacto, alcanzaron 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 eliminación completa.

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 g de zeolita tipo Faujasita, y entre 13.712 y 9.456 mg/L para los 0,5g de zeolita tipo Faujasita, esto nos lleva a concluir que el Cromo tiene un comportamiento similar utilizando las cantidades de absorbentes de 0, 25 y 0,5 mg/L.

Para el caso del Níquel, los valores obtenidos 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 0,25g de zeolita tipo Faujasita y entre los 35 y 48,077 mg/L para los 0,5g de zeolita tipo Faujasita.

Por lo tanto, el Ni^{+2} presenta una menor absorción en comparación con el Cr^{+3} , la cual puede atribuir que la zeolita tipo Faujasita tiene mayor selectividad por el ion Cr. Por lo tanto, la competencia por los sitios de adsorción de la faujasita en presencia de Cr produce una disminución en la absorción de Ni.

A continuación se presenta las tablas 18 y 19, y las graficas de la concentración en función del tiempo para los iones de Cromo y Níquel. (Figuras 26, 27, 28 y 29).

Tabla 18. Datos de Concentración de Cromo a 0,25g y 0,5 g

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

Figura 26. Grafica de la concentración de Cromo en función del tiempo para una cantidad de absorbente de 0,25g

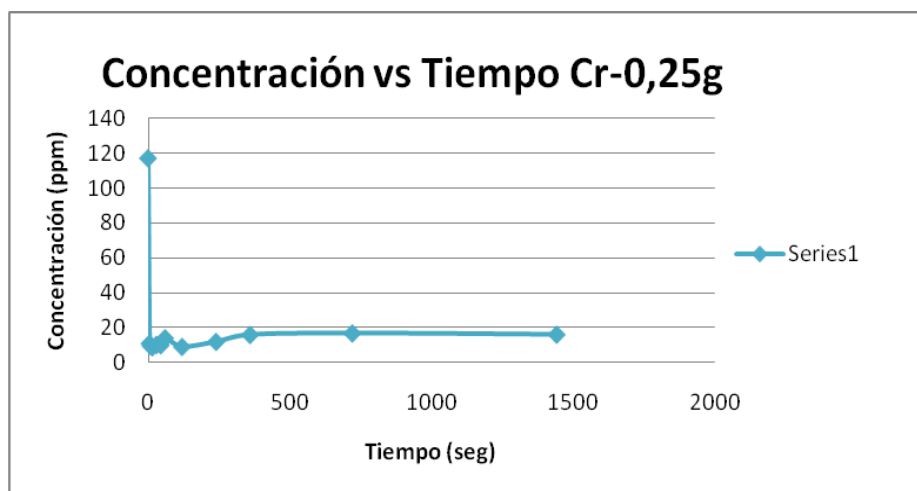


Figura 27. Grafica de la concentración de Cromo en función del tiempo para una cantidad de absorbente de 0,5g

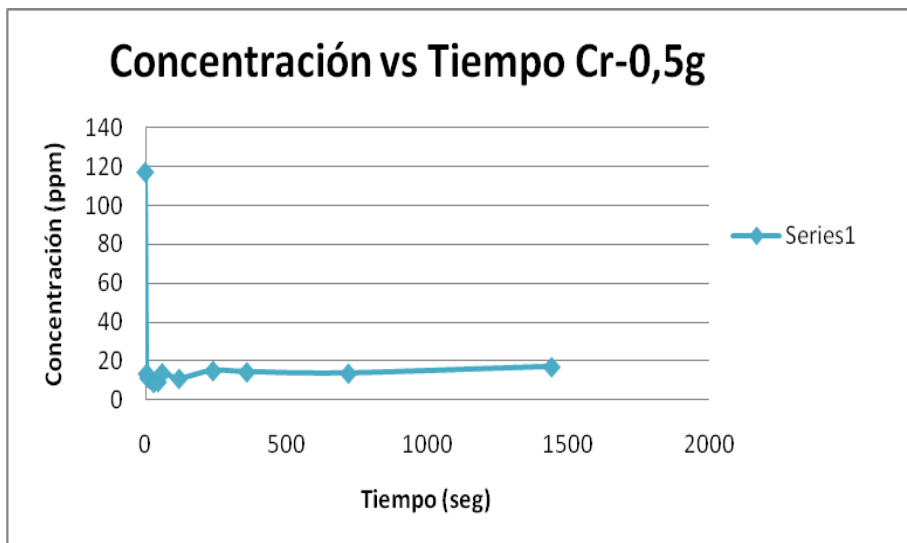


Tabla 19. Datos de Concentración de Níquel a 0,25g y 0,5 g

NIQUEL		
min	Concentración	
	0,25g	0,5g
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 28. Grafica de la concentración de Níquel en función del tiempo para una cantidad de absorbente de 0,25g

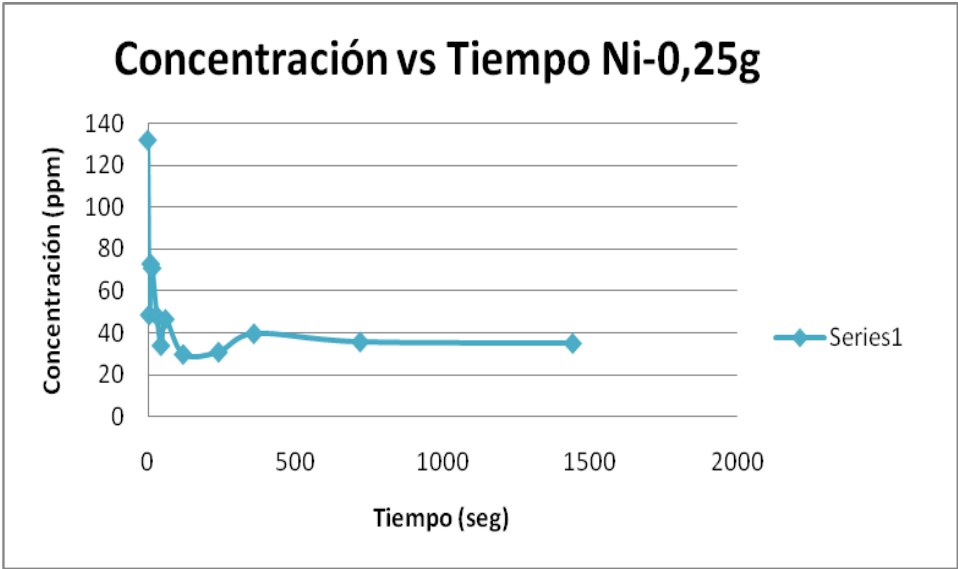
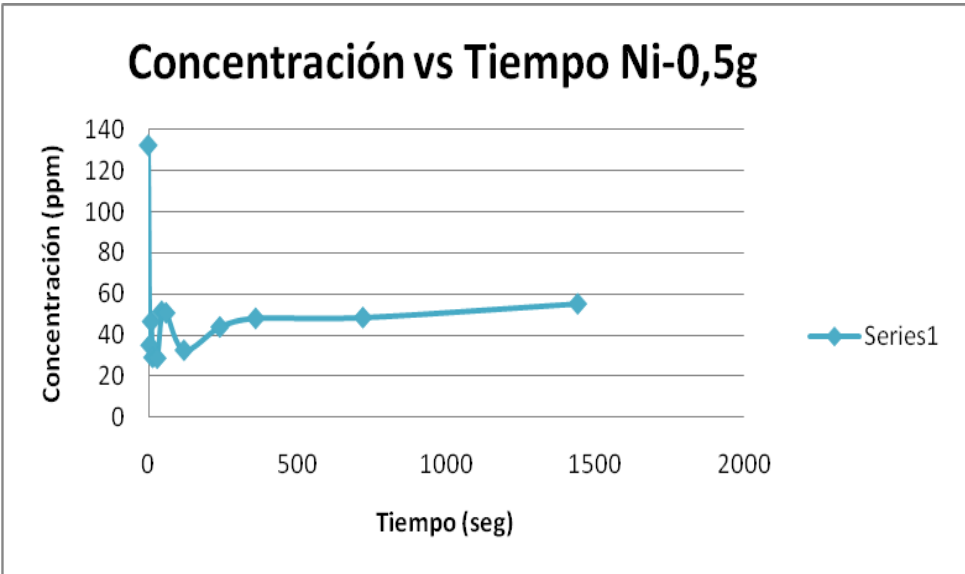


Figura 29. Grafica de la concentración de Níquel en función del tiempo para una cantidad de absorbente de 0,5 g



3.3.3. Determinación de la eficiencia del absorbente en la retención de los iones de Cr⁺³ y Ni⁺²

El porcentaje de remoción de los iones metálicos Cr³⁺ y Ni²⁺ se puede obtener por medio de la siguiente ecuación.

$$\% \text{ Retención} = \frac{(\text{Conc. inicial} - \text{Conc. final})}{(\text{Conc. final})} \times 100 \%$$

Donde **Con. inicial** es la concentración inicial de la muestra y la **Conc. final**

El porcentaje de retención de los iones metálicos Cr⁺³ y Ni⁺² aumenta con la cantidad de absorbente, se debe al aumento en el número de los sitios activos del absorbente (Selvaraj et al., 2003), sin embargo, esto no indica que la cantidad removida sea directamente proporcional a la cantidad de absorbente empleada.

A continuación se presenta las tablas 20 y 21, y las graficas del % de retención de Cromo con una cantidad de absorbente de 0,25 y 0,5 g y con un volumen de 5 ml. (Figura 30 y 31).

Tabla 20. Datos de % de Retención del Cromo a 0,25 g de absorbente con un volumen de 5 ml

Datos Muestra de Cromo 0,25 g de Zeolita V= 5 mL			
Tiempo	Absorbancia	Concentración	% de Retención
5 min	0,052	11,111	90,52
10 min	0,046	9,693	91,74
15 min	0,043	8,983	92,34
30 min	0,049	10,402	91,13

45 min	0,048	10,165	91,33
1 Hora	0,065	14,184	87,9
2 Horas	0,044	9,22	92,33
4 Horas	0,066	12,057	89,72
6 Horas	0,073	16,076	86,29
12 Horas	0,078	16,945	90,34
24 Horas	0,074	16,221	91,22

Tabla 21. Datos de % de Retención del Cromo a 0,5 g de absorbente con un volumen de 5 ml

Datos Muestra de Cromo 0,5 g de Zeolita V= 5 mL			
Tiempo	Absorbancia	Concentración	% de Retención
5 min	0,063	13,712	88,31
10 min	0,054	11,584	90,12
15 min	0,052	11,111	90,53
30 min	0,043	8,983	92,34
45 min	0,045	9,456	91,93
1 Hora	0,064	13,948	88,1
2 Horas	0,052	11,11	90,52
4 Horas	0,069	15,13	87,1
6 Horas	0,067	14,436	89,82
12 Horas	0,063	13,765	87,34
24 Horas	0,078	17,106	91,31

Figura 30. Grafica de % de retención del cromo en función del tiempo (min)

% Retención vs Tiempo (min) de Cromo

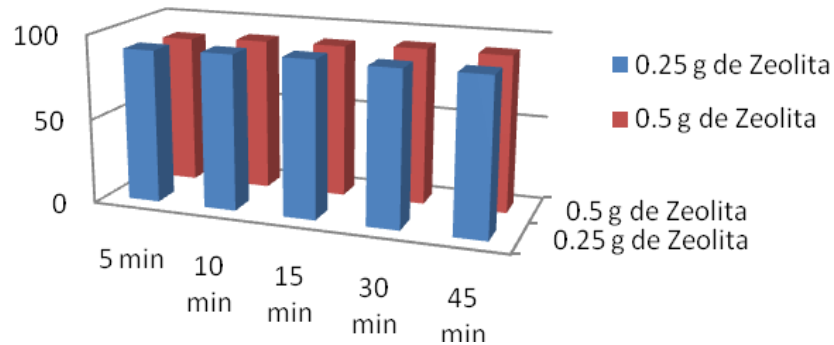
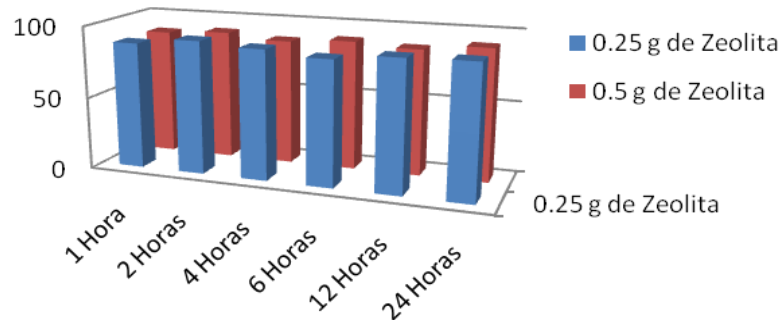


Figura 31. Grafica de % de retención del cromo en función del tiempo (h)

% Retención vs Tiempo (h) de Cromo



Observando los datos obtenidos en la remoción del ion Cromo encontramos que para los primero 15 minutos de contacto entre el absorbente Faujasita remueve un 92 % aproximadamente de este ion usando solo 0,25g de Faujasita, mientras que un tiempo de contacto de 30 minutos del material zeolíticos con el ion de Cromo remueve un 92% usando una cantidad de 0,5g de Faujasita. Finalmente un tiempo de contacto de 2 horas y 0,25g de Faujasita remueve un 92.3% de este ion en solución. Generalizando que los mejores encontramos que los mejores tiempos

de contacto para la remoción de este ion Cr corresponde entre los 15 minutos y 2 horas utilizando 0,25 de material zeolítico.

Para el caso del Níquel se muestran las tablas 22 y 23, y las graficas del % de retención de Cromo y Níquel con una cantidad de absorbente de 0,25 y 0,5 g y con un volumen de 5 ml. (Figura 32 y 33).

Tabla 22. Datos de % de Retención de Níquel a 0,25 g de absorbente con un volumen de 5 ml

Datos Muestra de Níquel 0,25 g de Zeolita V= 5 mL			
Tiempo	Absorbancia	Concentración	% de Retención
5 min	0,138	48,636	63,23
10 min	0,208	73,112	44,74
15 min	0,202	71,014	46,32
30 min	0,137	48,287	63,5
45 min	0,096	33,952	74,33
1 Hora	0,132	46,534	64,82
2 Horas	0,084	29,756	77,5
4 Horas	0,087	30,804	76,71
6 Horas	0,1123	39,65	70,03
12 Horas	0,101	35,699	73,01
24 Horas	0,099	35	73,54

Tabla 23. Datos de % de Retención de Níquel a 0,5 g de absorbente con un volumen de 5 ml

Datos Muestra de Níquel 0,5 g de Zeolita V= 5 mL			
Tiempo	Absorbancia	Concentración	% de Retención
5 min	0,099	35	73,54
10 min	0,132	46,538	64,82

15 min	0,082	29,056	78,03
30 min	0,081	28,706	78,3
45 min	0,0146	51,433	61,12
1 Hora	0,144	50,734	61,65
2 Horas	0,092	32,552	75,39
4 Horas	0,1243	43,846	66,85
6 Horas	0,1364	48,077	63,66
12 Horas	0,1375	48,461	63,36
24 Horas	0,1566	55,139	58,32

Figura 32. Grafica de % de retención del Níquel en función del tiempo (min)

% Retención vs Tiempo (min) de Níquel

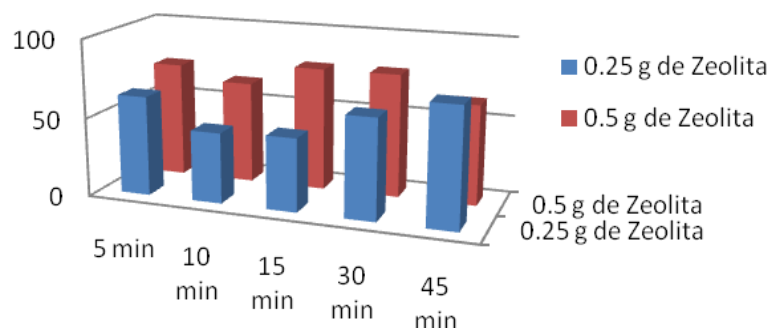
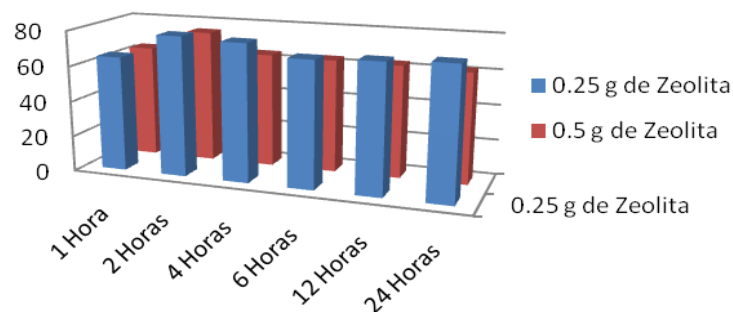


Figura 33. Grafica de % de retención del Níquel en función del tiempo (h)

% Retención vs Tiempo (h) de Níquel



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

Generalizando, para la remoción de ion Ni^{2+} los mejores tiempo de contacto entre el material zeolítico y este ion corresponde al rango entre los 15 y 30 minutos y utilizando 0,5 g de Faujasita.

3.3.4. Efecto del pH en las muestras de Ni^{2+} y Cr^{3+}

Con respecto al efecto del pH, estudios previos indican que dentro del proceso de absorción este es un parámetro importante, puesto que cuando hay un valor de pH bajo, los iones 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 H^+ preferentemente.

Finalmente cuando hay un aumento de pH se debe principalmente a la disolución de los minerales absorbentes en el proceso de agitación; en el caso contrario puede ocurrir que no haya disolución presentando una menor disminución del pH.

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, mostrando así que está ocurriendo una competencia con los iones H^+ y el ión metálico Cr^{3+} . 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 $Pb(II) > Cu(II) > Cr(III) > Ni > Zn(II)$.

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 de iones en el momento de la adsorción por parte de la zeolita, y, esto se traduce en una menor eficiencia 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.

4. 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 Illita $(K,H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$, por lo cual la zeolita debía prepararse por el método de fusión sódica.

Mediante la técnica de difracción de rayos x y espectroscopia infrarroja que el producto de la síntesis una faujasita.

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

Los resultados experimentales han demostrado que parámetros como el tiempo y la temperatura 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, 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 absorbente faujasita muestra mayor eficiencia en el proceso de remoción de los iones Cr^{3+} con un porcentaje de retención del 92,34% y 90,53%. con condiciones de 0,25 y 0,5g de absorbente y con un volumen de 50 ml y un tiempo de contacto de 15 minutos.

Caso contrario con el ion Ni^{2+} presenta una menor eficiencia de retención con un 77,5 y 78,03 % con 0,25 y 0,5g con un volumen de 50 ml y tiempo de contacto de 2 h y 15 minutos respectivamente.

Con estos resultados podemos concluir que las mejores condiciones de remoción con el absorbente faujasita con el ion Cr^{3+} fueron de 0,25g de absorbente y con un volumen de 50 ml y un tiempo de contacto de 15 minutos y para el ion Ni^{2+} fue de 0,5g de absorbente y con un volumen de 50 ml y un tiempo de contacto de 15 minutos.

Para finalizar la faujasita removió mas iones Cr^{3+} que los iones Ni^{2+} , se debe a la naturaleza del catión, tamaño, carga y la competencia e interferencia de los iones presentes en las soluciones.

El uso de materiales arcillosos como ilita fuente rica de sílice y alúmina en la síntesis de nuevos materiales de interés como intercambiadores iónicos como alternativa potencial de remediación para la purificación de las aguas residuales.

5. RECOMENDACIONES

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

Es recomendable extender el estudio de la remoción como absorbente de faujasita en otros elementos pesados como cadmio, plomo, zinc, etc.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- AKOLEKAR, D., CHAFFEE, A. and HOWE, R.F. (1997). The transformation of kaolin to low-silica X zeolite, *Zeolites* 19, 359-365.
- AEMIN, 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}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.
- 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.

MUKAMEL "Espectroscopias multidimensionales de la correlación de Fenton 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).

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. Enviromental.* 1998; 62; 3005-309

RÍOS, C.D. 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.

Ríos 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 2nd 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_x. 2008