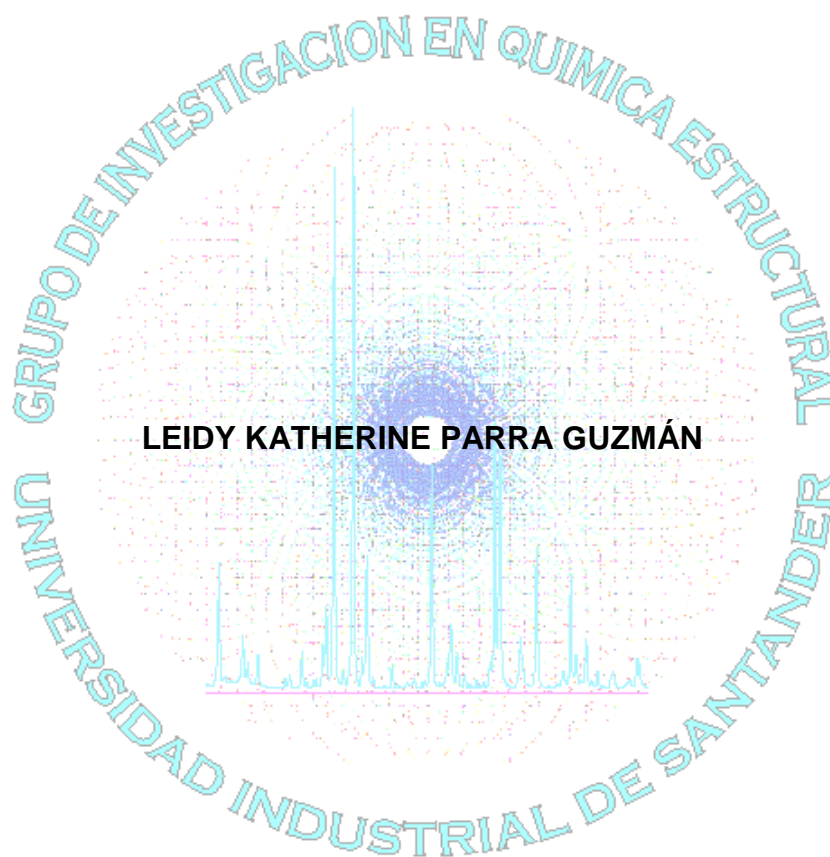


**SÍNTESIS DE ZEOLITA TIPO LTA A PARTIR DE DIATOMITA.  
CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN EN LA REMEDIACIÓN DE EFLUENTES  
INDUSTRIALES**



**LEIDY KATHERINE PARRA GUZMÁN**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2011**

**SÍNTESIS DE ZEOLITA TIPO LTA PARTIR DE DIATOMITA.  
CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN EN LA REMEDIACIÓN DE EFLUENTES  
INDUSTRIALES**

**LEIDY KATHERINE PARRA GUZMÁN**

Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de  
Ingeniero Químico

**Director**

**JOSE ANTONIO HENAO MARTINEZ Ph.D.**

**Codirectores**

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

**JOSE HERNANDO QUINTANA MENDOZA Qco.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2011**

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>12</b>
<b>1. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>14</b>
1.1 Diatomitas.....	14
1.2 Zeolitas .....	14
<b>2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>16</b>
<b>3. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>17</b>
3.1 Preparación de la materia prima.....	17
3.2 Caracterización de la diatomita.....	17
3.2.1 Microscopía electrónica de barrido.....	17
3.2.2 Análisis elemental .....	17
3.2.3 Caracterización Mineralógica .....	18
3.2.4 Espectroscopia Infrarroja .....	18
3.3 Tratamientos previos a la síntesis de la zeolita .....	18
3.3.1 Calcinación.....	18
3.3.2 Lixiviación.....	18
3.3.3 Extracción del silicio .....	19
3.3.3.1 Determinación de la concentración del silicato de sodio.....	19
3.4 Pre tratamiento a las laminas de aluminio. ....	20
3.5 Síntesis y caracterización de la zeolita .....	20
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>23</b>

4.1	Caracterización de la diatomita.....	23
4.1.1	Microscopía electrónica de barrido .....	23
4.1.2	Análisis elemental.....	24
4.1.3	Caracterización Mineralógica.....	24
4.1.3.1	Análisis Cualitativo .....	24
4.1.3.2	Análisis Cuantitativo .....	26
4.2	Tratamientos previos a la síntesis de la zeolita .....	27
4.2.1	Calcinación.....	27
4.2.2	Lixiviación.....	28
4.2.3	Extracción del silicio .....	30
4.3	Tratamiento hidrotérmico a las láminas de aluminio .....	31
4.4	Síntesis y caracterización de zeolitas .....	32
4.5	Pruebas de intercambio iónico.....	34
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>38</b>
<b>6.</b>	<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>39</b>
<b>7.</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>40</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>45</b>

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Tratamientos realizados para la extracción de cationes diferentes al Silicio presentes en la diatomita.....	19
<b>Tabla 2.</b> Concentración de las soluciones utilizadas para las pruebas de intercambio iónico.....	21
<b>Tabla 3.</b> Porcentaje en peso de las fases presentes en la diatomita.....	26
<b>Tabla 4.</b> Análisis elemental por fluorescencia de rayos X (FRX) de la diatomita natural y modificada.....	29
<b>Tabla 5.</b> Análisis elemental por fluorescencia de rayos X del material antes y después de la lixiviación de la diatomita con una solución de ácido sulfúrico 6M durante 24 horas a 100°C.....	30
<b>Tabla 6.</b> Porcentajes de remoción de cobre y níquel en la zeolita sintetizada en función del porcentaje de sitios activos atacados.....	35
<b>Tabla 7.</b> Comparación de la capacidad de remoción de níquel de la diatomita natural y la zeolita sintetizada.....	36

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Imágenes por microscopía electrónica de barrido de la diatomita. ....	23
<b>Figura 2.</b> Perfil de difracción de rayos X de la diatomita. ....	25
<b>Figura 3.</b> Espectro infrarrojo de la diatomita Natural y Calcinada. ....	27
<b>Figura 4.</b> Perfiles de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos a las 3.5, 6 y 9 horas de tratamiento hidrotérmico. ....	33

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
<b>Anexo A.</b> Parámetros y condiciones de operación del equipo de difracción.....	46
<b>Anexo B.</b> Protocolo de síntesis de la zeolita tipo Ita propuesto por la iza. ....	46
<b>Anexo C.</b> Reactivos y equipos. ....	48
<b>Anexo D.</b> Diferentes especies de diatomeas fósiles identificadas. A) aulacoseira granulata 100x, b) navicula radiosa 60x, c) pinularia cf 40x. ....	49
<b>Anexo E.</b> Resultado del refinamiento por el método de <i>Rietveld</i> de la muestra de diatomita. ....	49
<b>Anexo F.</b> Espectro infrarrojo del producto obtenido después de 3,5 horas de tratamiento hidrotérmico. ....	51
<b>Anexo G.</b> Curva análisis por calorimetría diferencial de barrido de la zeolita Ita...51	51
<b>Anexo H.</b> Curva análisis por calorimetría diferencial de barrido de la zeolita Ita. .52	52
<b>Anexo I.</b> Curvas de solubilidad según el pH.....52	52
<b>Anexo J.</b> Datos de equilibrio para disoluciones que contienen Cu, Ni y Zn en forma individual en resinas de intercambio iónico.....53	53
<b>Anexo K.</b> Efecto de la cantidad de arcilla sobre el porcentaje de Ni <sup>+2</sup> y Zn <sup>2+</sup> en una solución de concentraciones 387 y 485 ppm respectivamente tomada del punto de muestreo m11 de la empresa fantaxias ltda. ....	54

## RESUMEN EN ESPAÑOL

TITULO: SÍNTESIS DE ZEOLITA TIPO LTA A PARTIR DE DIATOMITA. CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN EN LA REMEDIACIÓN DE EFLUENTES INDUSTRIALES

AUTOR: PARRA GUZMAN, Leidy Katherine \*\*

PALABRAS CLAVES: *Diatomitas, Extracción de sílice, Tratamiento hidrotérmico, Zeolita LTA, Efluentes industriales.*

La diatomita es una roca silíceas sedimentaria de origen biogénico, que está constituida por restos fosilizados de plantas acuáticas no flageladas morfológicamente sencillas, unicelulares y eucariotas, denominadas diatomeas. Gracias a sus propiedades fisicoquímicas como gran área superficial, químicamente inerte y aislante térmico en un amplio rango de temperaturas, la diatomita es ampliamente utilizadas como filtro y para la fabricación de ladrillos y cemento. No obstante, también ha sido utilizada como materia prima para la síntesis de nuevos materiales en aplicaciones mucho más específicas.

En Colombia, existen depósitos de diatomitas en la cordillera oriental, formados en ambientes lacustres de edades recientes (piloceno-cuaternario), compuestos por ópalo, cuarzo y minerales arcillosos, que gracias a su alto contenido de silicio en forma cristalina o amorfa, la convierten en un material con gran potencial para su uso en la síntesis de zeolitas, además de potenciar su uso en diversas aplicaciones que hasta ahora no figuran dentro de los usos convencionales de la diatomita.

En este estudio, se sintetizó la zeolita tipo LTA por el método clásico usando como materiales de partida la diatomita y aluminio post consumo. La zeolita sintetizada, se caracterizó por difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja y calorimetría diferencial de barrido, y finalmente se analizó su potencial para la remediación de efluentes industriales.

---

\*Trabajo de Grado

\*\*Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Director: HENAO MARTÍNEZ José Antonio, Codirectores: RIOS REYES Carlos Alberto, QUINTANA MENDOZA José Hernando.

## RESUMEN EN INGLÉS

TITLE: SYNTHESIS OF ZEOLITE TYPE LTA FROM DIATOMITE, CHARACTERIZATION AND APPLICATION IN INDUSTRIAL WASTEWATER REMEDIATION

AUTHOR: GUZMAN PARRA, Leidy Katherine \*\*

KEYWORDS: *Diatomite, silica extraction, hydrothermal treatment, Zeolite LTA, industrial effluents.*

Diatomite is a sedimentary rock biogenic silica, which consists of fossilized remains of aquatic plants nonflagellated morphologically simple unicellular eukaryotes, called diatoms. Thanks to their physicochemical properties such as high surface area, chemically inert and thermal insulation in a wide range of temperatures, silica is widely used as a filter and for the manufacture of bricks and mortar. However, it has also been used as feedstock for the synthesis of new materials in much more specific applications.

In Colombia, there are deposits of diatomite in the eastern mountain range formed in lacustrine environments of recent ages (piloceno-Quaternary), consisting of opal, quartz and clay minerals, which thanks to its high content of silicon in crystalline or amorphous, make a material with great potential for use in the synthesis of zeolites, as well as enhance their use in various applications so far not included within the conventional uses of diatomite.

In this study, we synthesized zeolite LTA type by the classical method using as starting materials diatomite and aluminum post consumption. The synthesized zeolite was characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry, and finally analyzed for their potential for remediation of industrial effluents.

---

\*Grade Project

\*\*Physicochemical Faculty of Engineering, School of Chemical Engineering, Director: HENAO MARTÍNEZ José Antonio, Co directors: RIOS REYES Carlos Alberto, QUINTANA MENDOZA José Hernando.

## INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas más serios que enfrenta la industria en general es la generación de descargas residuales derivadas de los procesos industriales, cuya composición varía con el tipo de industria y/o proceso. En particular, la industria de los recubrimientos metálicos, genera residuos líquidos con altas concentraciones de níquel, cobre y zinc, que a causa del desconocimiento de técnicas para la disposición final de residuos, terminan siendo vertidos al alcantarillado público, afectando a largo plazo el entorno próximo al lugar del vertimiento como consecuencia de la acumulación de estos metales en el ambiente por encima de los niveles tolerables, haciendo de este hecho un fenómeno reconocido como uno de los problemas de mayor responsabilidad ambiental que enfrenta la industria en Colombia.

Dentro de las tecnologías utilizadas para el tratamiento de efluentes con altas cargas contaminantes se encuentran la osmosis inversa, la electrodiálisis, la precipitación química, la adsorción y el intercambio iónico, esta última de uso limitado, aunque gracias a los buenos resultados obtenidos con su uso, esta técnica es catalogada como una de las mejores opciones para el tratamiento de aguas residuales [1].

En este orden de ideas, una alternativa para enfrentar este tipo de problemas la constituye la diatomita, una roca silíceo de origen biogénico que gracias a su alto contenido de sílice, abre la posibilidad para el desarrollo de nuevas tecnologías sobre síntesis de materiales como las zeolitas: aluminosilicatos de estructura cristalina con gran capacidad de adsorción e intercambio iónico, que a su vez permitirá potenciar el uso de la diatomita en nuevas aplicaciones y por lo tanto aumentar el valor agregado a los recursos de su explotación industrial en Colombia además de plantear su posible aplicación en la remediación de

problemas ambientales en el país, que hasta ahora no figuran dentro de los usos convencionales de la diatomita.

De los distintos tipos de zeolitas que actualmente se conocen, pocas se utilizan a nivel industrial, en este selecto grupo las de mayor importancia son las del grupo de la faujasita (X y Y) y las zeolitas tipo A [2]; en particular el interés por esta última radica en su excelente capacidad de intercambio iónico, convirtiéndola en una excelente alternativa para remover metales pesados en aguas residuales industriales.

En el presente estudio se realizó la síntesis de la zeolita tipo LTA por el método clásico a partir de diatomita y la evaluación de su capacidad para la remoción de cationes de níquel y cobre en soluciones estándar.

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 Diatomitas

Las diatomitas son rocas sedimentarias silíceas, inertes y de baja toxicidad, compuestas por caparazones fosilizados de plantas acuáticas unicelulares morfológicamente sencillas. Se forman por la acumulación sedimentaria de frústulas de diatomeas [3,4]. Están constituidas esencialmente de sílice hidratada, ya sea en forma amorfa o cristalina según la concentración de sílice en la fuente de agua y la edad del yacimiento. Soluciones sobresaturadas de sílice favorecen la precipitación de ópalo el cual según la antigüedad del depósito cambia su morfología hasta convertirse en cuarzo [5,6]. Entre sus impurezas se encuentra la alúmina y el hierro, así como detritos sedimentarios que acompañan al material por su origen.

Por sus propiedades físicas, químicas y térmicas, como son, su gran área superficial por unidad de masa, baja densidad aparente, químicamente inerte y aislante térmico en un amplio rango de temperatura; son aptas para diversas aplicaciones industriales, entre las que se encuentran su uso como filtro, absorbente y como materia prima para la fabricación de ladrillos y cemento [3]. No obstante, ha sido utilizada también como materia prima para la síntesis de nuevos materiales en aplicaciones mucho más específicas como las zeolitas [7].

### 1.2 Zeolitas

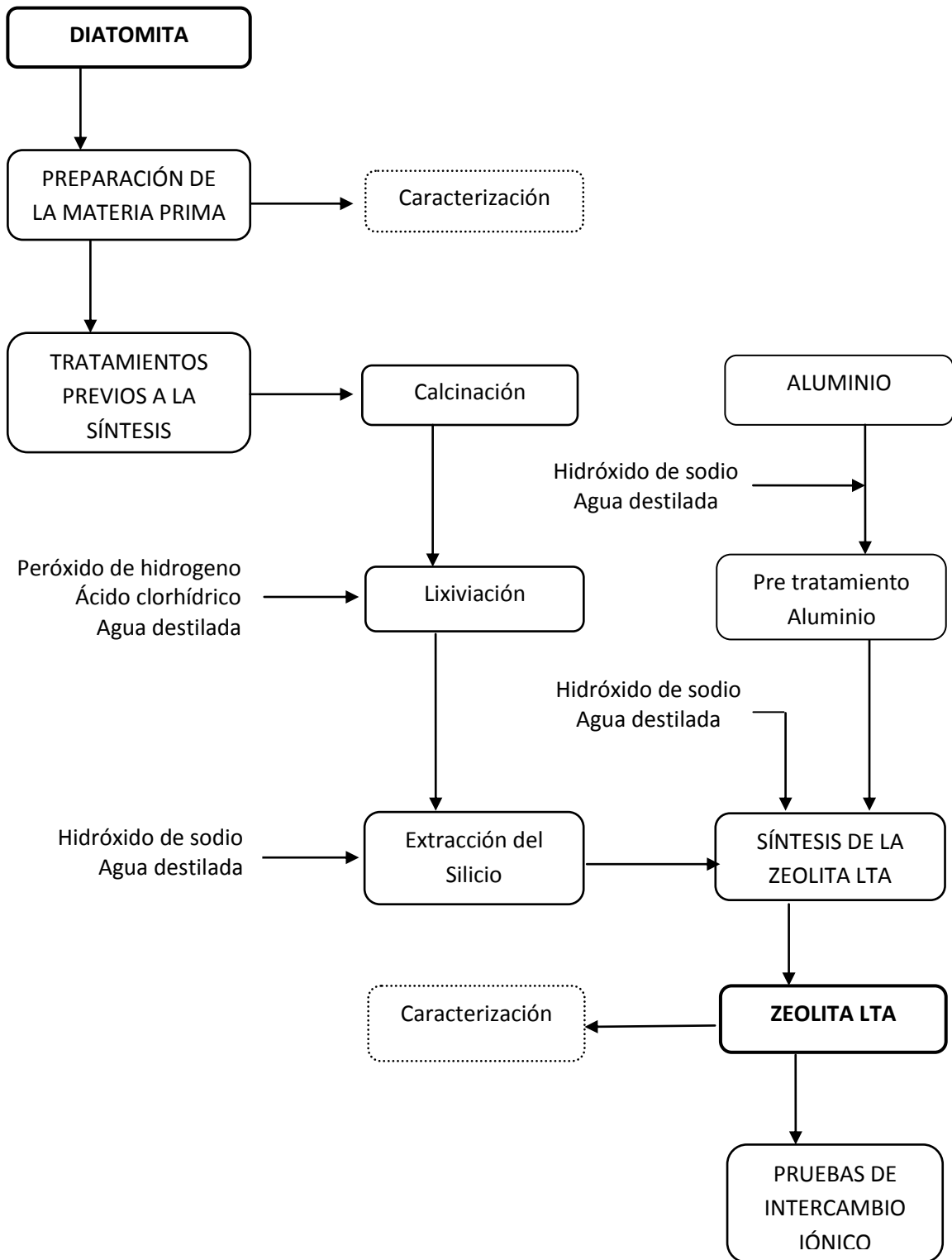
Las zeolitas son aluminosilicatos con estructura cristalina, que contiene cavidades en forma de canales, ocupadas por grandes iones y moléculas de agua, ambos con libertad de movimiento permitiendo el intercambio iónico y la deshidratación reversible. Su estructura consiste en una red tridimensional de tetraedros  $[SiO_4]^{-4}$  y  $[AlO_4]^{-5}$ , con átomos de aluminio o silicio en el centro y átomos de oxígeno en

los vértices los cuales comparten un medio de su carga por catión. Las diferentes formas de coordinación de estos tetraedros, así como la relación silicio/aluminio originan diferentes tipos de zeolitas [2]; a su vez, esta relación influye directamente sobre la tendencia hidrofílica o hidrofóbica del material, la cual se define en función de la densidad de los átomos de aluminio en el interior de las cavidades de su estructura. En general la hidrofobicidad aumenta a medida que aumenta la relación Si/Al [8].

Cada átomo de aluminio que sustituye un átomo de silicio, proporciona una carga negativa, la cual se neutraliza con las cargas positivas que aportan los iones intercambiables, los cuales se unen a la estructura de la red mediante un enlace iónico que permite su intercambio por otro catión orgánico o inorgánico, sin que la estructura cristalina de la zeolita sea alterada [10].

Las zeolitas pueden encontrarse en depósitos naturales, generalmente asociados con la activación hidrotérmica de rocas volcánicas vídrias ó sintetizadas con una gran variedad de materiales con alto contenido de silicio y aluminio. Como consecuencia de sus propiedades fisicoquímicas, son utilizadas en una amplia gama de aplicaciones industriales. Particularmente, la gran capacidad de intercambio catiónico le confiere a las zeolitas una alta aplicabilidad como intercambiadores iónicos en el tratamiento de aguas para la eliminación de amonio, fosfatos o metales pesados principalmente. Además, debido a su estructura de canales abiertos y vacíos, pueden ser usadas como tamices moleculares en la adsorción física de moléculas gaseosas y como catalizadores gracias a la presencia de protones como cationes intercambiables que pueden convertir a la zeolita en sólidos de elevada acidez [8, 9]. Aunque actualmente gran parte del volumen total de la producción mundial de zeolitas es destinado para su uso en la formulación de detergentes [10,11], se han definido otras áreas de aplicabilidad como la agricultura, la horticultura, materiales para construcción y el tratamiento de efluentes mineros y metalúrgicos entre otros.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL



### **3. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Preparación de la materia prima**

Las muestras de diatomita fueron reducidas a polvo en un mortero de ágata, secadas a temperatura ambiente y tamizadas a través de una malla de 38  $\mu\text{m}$ , para aumentar el área de contacto.

#### **3.2 Caracterización de la diatomita**

##### **3.2.1 Microscopía electrónica de barrido**

La identificación de la microestructura de las frústulas de las diatomeas que conforman el material de partida, se realizó por medio de imágenes amplificadas de la diatomita, obtenidas por medio de un microscopio electrónico de barrido marca FEI QUANTA 200 ubicado en el Centro de Equipos Interfacultades de la Universidad Nacional de Colombia y un microscopio óptico convencional marca OLYMPUS BX51 ubicado en la Escuela de Geología de la Universidad Industrial de Santander.

##### **3.2.2 Análisis elemental**

La determinación de la composición de la materia prima, expresada en porcentaje en peso de cada elemento presente en la muestra sólida, se realizó mediante fluorescencia de rayos X (FRX), empleando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de Energía Dispersiva marca SHIMADZU modelo EDX-800HS, ubicado en el centro de desarrollo productivo de joyería CDPJ.

### 3.2.3 Caracterización Mineralógica

La identificación y cuantificación de las fases cristalinas y amorfas presentes en la muestra sólida de diatomita, se llevó a cabo mediante difracción de rayos X de muestras policristalinas (DRX), empleando un difractómetro de polvo marca SIEMENS modelo D500 ubicado en el instituto colombiano del petróleo ICP. Las condiciones y parámetros de medición se presentan en el Anexo A.

### 3.2.4 Espectroscopia Infrarroja

La identificación de las bandas vibracionales del material, se realizó por medio de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier en la región de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , empleando un espectrómetro infrarrojo marca SHIMADZU modelo Tensor 27, ubicado en la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

## 3.3 Tratamientos previos a la síntesis de la zeolita

### 3.3.1 Calcinación.

La eliminación de los compuestos orgánicos volátiles presentes en el material de partida, se realizó calcinando la diatomita a 600°C durante 5 horas.

### 3.3.2 Lixiviación.

Para cada ensayo se utilizaron 3 gramos de diatomita y 19 mL de solución extractante. La composición de cada solución utilizada para la digestión se especifica en la Tabla 1. Las mezclas se sometieron a agitación vigorosa durante 2 horas y transcurrido este tiempo, fueron filtradas, lavadas con agua caliente y secadas a 90 °C.

**Tabla 1.** Tratamientos realizados para la extracción de cationes diferentes al Silicio presentes en la diatomita.

Tratamiento	Solución extractora	A	C [90°C]	R
1	HCl 37% wt	X		
2	HCl 12%wt, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 6% wt, H <sub>2</sub> O 82% wt	X		
3	HCl 6% wt , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3% wt, H <sub>2</sub> O 91% wt	X	X	
4	HCl 6% wt , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3% wt, H <sub>2</sub> O 91% wt	X	X	X

\*Agitación (A), Calentamiento (C), Reflujo (R).

\*\* wt: Porcentaje en peso.

Fuente: El Autor.

### 3.3.3 Extracción del silicio

Las extracción del silicio presente en la diatomita como silicato de sodio, se realizó basados en el primer paso propuesto por *Hollman et al., 1998*. El tiempo de reacción se estableció teniendo en cuenta las mejores condiciones de síntesis, encontradas en trabajos previos del grupo de investigación [12].

La extracción se realizó en autoclaves de teflón bajo las siguientes condiciones:

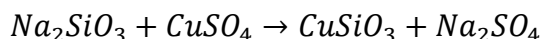
- Relación NaOH 3M/ Diatomita:2,5 L/kg
- Temperatura:90 °C
- Tiempo de reacción:3 horas
- Agitación:1000 rpm

Para conocer la influencia de la calcinación y la lixiviación de la diatomita en la extracción del silicio, se realizaron pruebas con la diatomita natural y el producto de la lixiviación, bajo las condiciones anteriormente expuestas.

#### 3.3.3.1 Determinación de la concentración del silicato de sodio

Inicialmente se calculó la densidad del silicato de sodio formado en la etapa anterior, empleando un picnómetro de 2 mL .Posteriormente, se peso una gota de la solución de silicato de sodio y se le agrego gota a gota una solución de sulfato

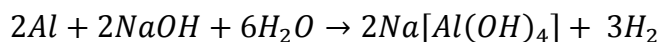
de cobre 0,125 M hasta que se detuvo la formación del precipitado. A continuación se filtro, se seco a 90°C y se peso para determinar la cantidad de silicato de cobre formado. La concentración del silicato de sodio se determinó basados en la estequiometría de la reacción:



### 3.4 Pre tratamiento a las laminas de aluminio.

De acuerdo con la cantidad de silicato de sodio extraído, se estableció la cantidad de aluminio necesaria para conservar la relación 1:1 con los átomos de silicio en el silicato de sodio.

El aluminio utilizado fue material post consumo, el cual fue molido en una maquina de moler convencional y sometido posteriormente a un tratamiento hidrotérmico a 80°C con una solución de hidróxido de sodio. El seguimiento de la reacción se llevo a cabo mediante la medición del hidrogeno producido de acuerdo con la siguiente reacción:



### 3.5 Síntesis y caracterización de la zeolita

La solución de silicato de sodio y los productos del tratamiento hidrotérmico a las láminas de aluminio, se mezclaron basados en el protocolo de síntesis de la zeolita tipo LTA propuesto en el manual *Verified Syntheses of Zeolitic Materials* (LTA, *Linde Type A*, ver Anexo B). El gel de reacción producto de la mezcla de los precursores, se sometió a envejecimiento en autoclaves de teflón a 95°C, 1000 rpm y diferentes tiempos 3.5, 6 y 9 horas.

El producto obtenido, se filtro, se lavo con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro y se seco a 100°C durante 1 hora. La zeolita sintetizada fue caracterizada por difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja y calorimetría diferencial de barrido.

El ensayo de calorimetría diferencial de barrido se realizó empleando un calorímetro marca DSCQ10 TA INSTRUMENTS, ubicado en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander.

### 3.6 Pruebas de Intercambio iónico

Se prepararon soluciones estándar de diferentes concentraciones a partir de cloruro de níquel y sulfato de cobre como se especifica en la Tabla 2. Se tomaron 25 mL de cada solución y se pusieron en contacto con 0,1 gramo de zeolita durante media hora bajo agitación vigorosa. El grado de remoción se estableció en función de la concentración del adsorbato en la solución. El análisis se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica marca PERKIN ELMER 372 ubicado en la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

La variación en la capacidad de intercambio iónico, se estudio con respecto al porcentaje de sitios activos atacados en la zeolita (10, 50, 100%). La variable respuesta se definió como:

$$\% \text{ Remoción} = \frac{\text{Concentración inicial} - \text{Concentración final}}{\text{Concentración inicial}} \times 100$$

**Tabla 2.** Concentración de las soluciones utilizadas para las pruebas de intercambio iónico.

Sal	Concentración [ppm]		
<i>NiCl<sub>2</sub></i>	233	1166	2331
<i>CuSO<sub>4</sub></i>	351	1176	3512

\*ppm: partes por millón

Fuente: El Autor.

Para establecer la variación en la capacidad para remover cationes de níquel y cobre en la diatomita natural y la zeolita sintetizada, se realizaron pruebas directamente sobre el agua residual de un taller de galvanizado bajo las condiciones anteriormente expuestas.

Los reactivos y equipos utilizados para el desarrollo de esta investigación se presentan en el Anexo C.

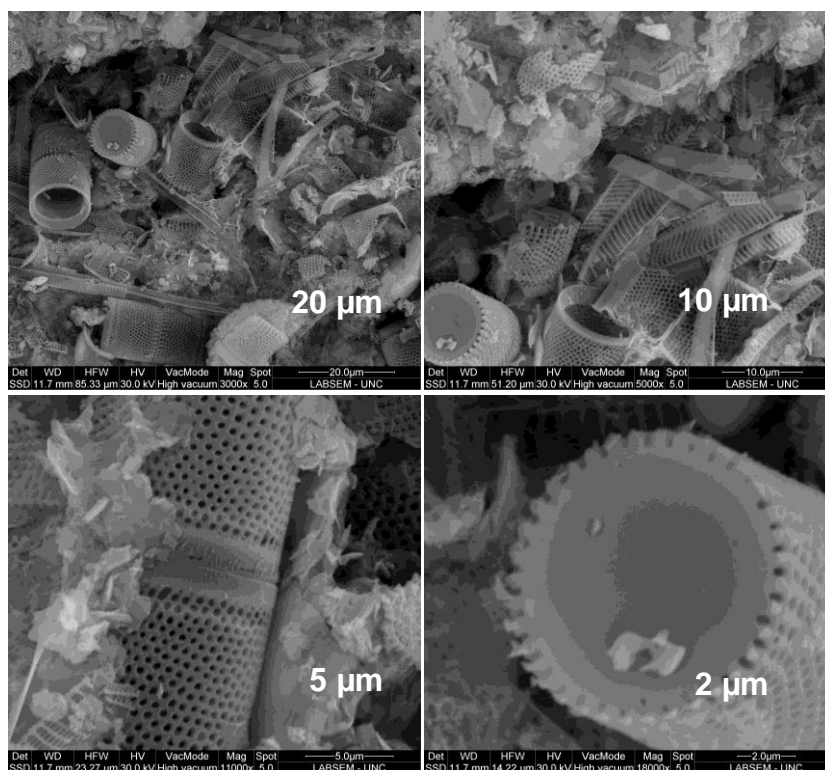
## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Caracterización de la diatomita

#### 4.1.1 Microscopía electrónica de barrido

Se encontró que la especie de diatomeas más abundante en la muestra, pertenece a la clase de diatomeas céntricas del orden *Aulacoseirales* más específicamente la especie *Aulacoseira granulata*. En la Figura 1, se puede apreciar claramente la forma cilíndrica y porosa de la frústula; a su vez, se puede observar que poseen valvas circulares, las cuales se unen mediante espinas que se encuentran en el borde [13, 14].

**Figura 1.** Imágenes por microscopía electrónica de barrido de la diatomita.



Fuente: El Autor.

Se estableció que en la muestra objeto de estudio, hay presencia de otros dos diferentes tipos de diatomeas pertenecientes a la clase de diatomeas penadas con rafe, más específicamente las especies *Navicula Radiosa* y *Pinularia cf* (Ver Anexo D) [12,13].

#### 4.1.2 Análisis elemental

A partir del análisis elemental por fluorescencia de rayos X de la diatomita, el cual se presenta en la Tabla 4, fue posible conocer la composición del material expresada en porcentaje en peso, indicando que sus componentes mayoritarios, son compuestos de silicio, aluminio e hierro con aproximadamente un 72, 21 y 3% en peso respectivamente, revelando además la presencia de elementos como el potasio, titanio, calcio y magnesio entre otros, en menores proporciones.

De acuerdo con estos porcentajes, la diatomita se clasifica como un material puzolánico de clase N según la norma ASTM C618, ya que la suma de los porcentajes de sus componentes mayoritarios ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ) supera el 70%, además su contenido de  $SO_3$  es inferior al establecido por la norma, el cual debe ser menor al 4%.

El alto contenido de silicio, aproximadamente el 72% en peso del material, hace evidente el potencial de la tierra de diatomáceas como fuente de silicio, para su uso como precursor en la síntesis de zeolitas, ya sea en su forma natural ó modificada después de la extracción de cationes presentes en la misma.

#### 4.1.3 Caracterización Mineralógica.

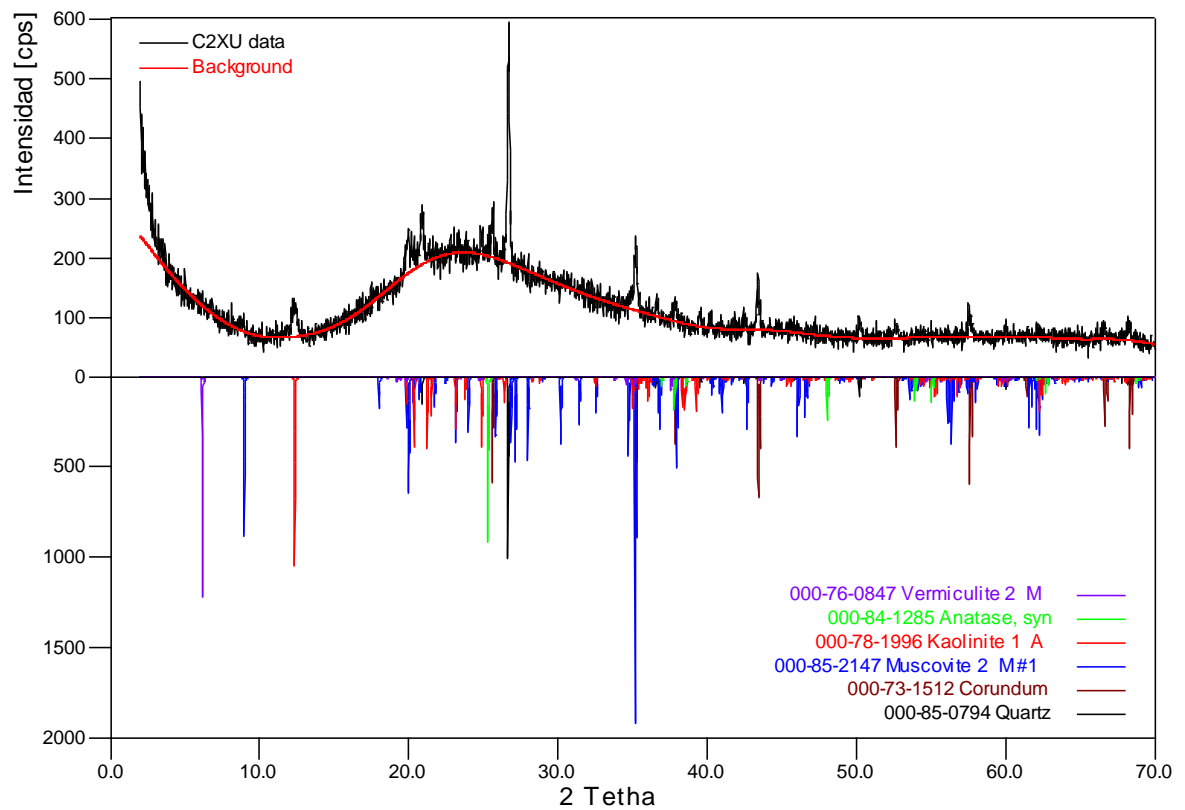
##### 4.1.3.1 Análisis Cualitativo

Del perfil de difracción de rayos X obtenido para la diatomita, el cual se muestra en la Figura 2, se estableció que las fases cristalinas presentes en el material,

corresponden a la *moscovita*, *caolinita*, *cuarzo*, *anatasa* y la *vermiculita*; también se destaca la presencia de material amorfo que podría corresponder a Ópalo y/o cuarzo amorfo, que se reconoce por la elevación del ruido de fondo *background* en la región de 19 a 30° 2-Theta [5, 13].

Se deduce, que todas las fases cristalinas presentes diferentes de la *anatasa*, hacen parte de la fuente de silicio en el material, además que el aporte en la cantidad de aluminio en la diatomita, es dado principalmente por la *caolinita* y la *vermiculita* en menor proporción.

**Figura 2.** Perfil de difracción de rayos X de la diatomita.



Fuente: El Autor.

#### 4.1.3.2 Análisis Cuantitativo

Los resultados obtenidos del refinamiento de la muestra de diatomita se presentan en la Tabla 3. Se aclara que el contenido de anatasa en la diatomita no es cuantificable, debido a la baja proporción en la que se encuentra en el material, por lo que usualmente se reporta dentro del material amorfo.

A partir de la identificación y cuantificación de las fases cristalinas en la muestra, se evidenció la presencia de una cantidad significativa de cuarzo, posiblemente debido a que la fuente de agua del yacimiento de diatomita tenía baja concentración de sílice o quizás por causa de fenómenos de envejecimiento del ópalo [5]. No se profundizará en este hecho ya que no se encuentra dentro de los propósitos de la presente investigación.

**Tabla 3.** Porcentaje en peso de las fases presentes en la diatomita.

Material	Formula	[%]*	$\sigma$ **
Amorfo	-	40,1	-
Moscovita	$(\text{Na}_{0,37}\text{K}_{0,60})(\text{Al}_{1,84}\text{Ti}_{0,02}\text{Fe}_{0,10}\text{Mg}_{0,06})(\text{Si}_{3,03}\text{Al}_{0,97})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	22,7	1,2
Caolinita	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	20,1	1,3
Cuarzo	$\text{SiO}_2$	15,8	0,9
Vermiculita	$\text{Mg}_{3,41}\text{Si}_{2,86}\text{Al}_{1,14}\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{3,72}$	1,2	0,2

\*Porcentaje en peso en la diatomita.

\*\* $\sigma$ : Desviación estándar.

Fuente: El Autor.

Aunque según el análisis cuantitativo, el 40,1% de la muestra de diatomita objeto de estudio corresponde a material amorfo, esto no necesariamente indica una falta de ordenamiento interno de parte de los átomos que conforman dicha estructura, muy probablemente el tamaño de los cristales de estos sólidos es muy pequeño y no son detectables incluso usando técnicas de caracterización estructural avanzada como la difracción de rayos X.

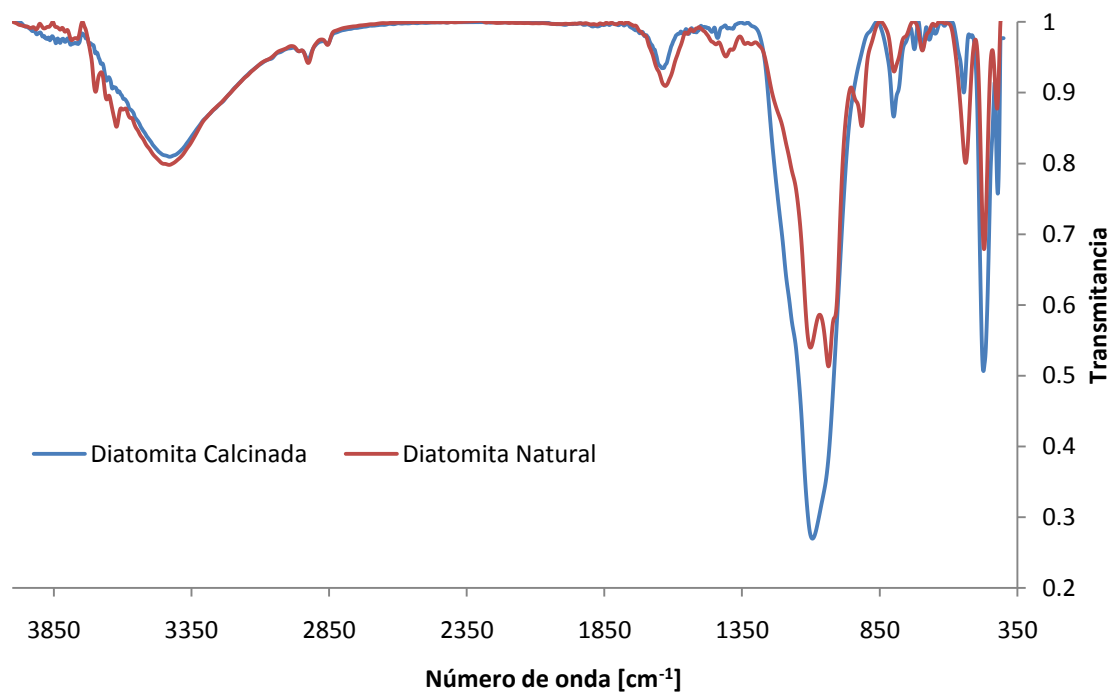
Los parámetros que definen la calidad del refinamiento realizado por el método de *Rietveld* (Errores residuales) de la muestra de diatomita, se presentan en el Anexo E.

## 4.2 Tratamientos previos a la síntesis de la zeolita

### 4.2.1 Calcinación

Con la incineración de la muestra, se lograron eliminar los compuestos orgánicos volátiles y parte del agua de constitución de los minerales presentes en el material, correspondientes a aproximadamente el 9% del peso inicial de la muestra sólida. Se puede inferir que después de la calcinación, la diatomita ha sufrido transformaciones cristalográficas en donde su estructura pierde iones hidroxilo [15] y forma óxidos que son más reactivos [16, 17,18].

**Figura 3.** Espectro infrarrojo de la diatomita Natural y Calcinada.



Fuente: El Autor.

Como se puede apreciar en la Figura 3, al calcinar la muestra hay una disminución en la intensidad de las bandas vibracionales de los grupos OH, como se puede corroborar en los picos  $3429$  y  $1639\text{ cm}^{-1}$  asociados a la extensión de los enlaces H-OH, además se observa un incremento en la intensidad y el ancho de banda en la región entre  $900 - 1200\text{ cm}^{-1}$  y  $860 - 740\text{ cm}^{-1}$ , atribuidos al estiramiento de los enlaces Si-O-T (T= Al, Si) y sílice libre o cuarzo respectivamente, así como un aumento en la intensidad de los picos ubicados en la región  $420-500\text{ cm}^{-1}$  atribuidos a las vibraciones de los enlaces Si-O y Al-O [17,18,19,20,21,22], con lo que se deduce que con la calcinación de la muestra se ha dado lugar a la formación de sitios ácidos representados por los enlaces Si-O-T [23], los cuales pueden ser atacados por bases fuertes, facilitando la posterior solubilización de la sílice [5,6].

#### 4.2.2 Lixiviación

Después de realizado el tratamiento ácido bajo las condiciones anteriormente expuestas, fue posible reducir o eliminar gran parte de los cationes presentes en la muestra de diatomita diferentes al silicio. Se pudo apreciar que la extracción de cationes se ve favorecida con el tratamiento en caliente [19, 20,25]. Se encontró que soluciones con baja concentración de ácido clorhídrico y peróxido de hidrogeno 6 y 3% en peso respectivamente, favorecen la extracción de cationes diferentes al silicio, aunque no fue posible extraerlos por completo tal como se evidencia en la Tabla 4. En general, se obtuvieron resultados aceptables con cada uno de los tratamientos, pero se optó por escoger la alternativa de extracción número 4 (Tabla 1) para continuar con la extracción del silicio.

**Tabla 4.** Análisis elemental por fluorescencia de rayos X (FRX) de la diatomita natural y modificada.

Analito	Diatomita Natural		Diatomita Modificada	
	[%]	$\sigma$	[%]	$\sigma$
$SiO_2$	71,853	0,118	83,812	0,115
$Al_2O_3$	21,264	0,084	11,504	0,059
$Fe_2O_3$	3,191	0,008	1,197	0,002
$K_2O$	1,749	0,012	1,322	0,010
$TiO_2$	0,772	0,008	0,686	0,003
$CaO$	0,483	0,007	0	0
$MgO$	0,438	0,046	0,163	0,046
$SO_3$	0,148	0,006	0,066	0,006
$V_2O_5$	0,031	0,004	0	0
$CuO$	0,019	0,001	0,031	<0,001
$ZrO_2$	0,017	0,000	0,014	<0,001
$MnO$	0,010	0,002	0	0
$ZnO$	0,010	0,001	0	0
$RbO_2$	0,006	0,000	0,008	<0,001
$SrO$	0,006	0,000	0	0
$PbO$	0,003	0,001	0	0

\* $\sigma$ : Desviación estándar.

Fuente: El Autor.

Como se puede apreciar en la Tabla 4, aunque no se logró remover todas las impurezas en el material, el resultado obtenido es bastante interesante pues se ha conseguido incrementar la concentración en peso de silicio en la muestra de diatomita en aproximadamente un 12% en tan solo 2 horas de tratamiento con la solución extractora, en comparación con los resultados obtenidos por *A. Chaisena* y *K. Rangriwatananon 2005* [16], quienes lograron un incremento en la concentración de silicio en su muestra de diatomita de aproximadamente el 22%, después de 24 horas de tratamiento con una solución de  $H_2SO_4$  6M a 100°C, como se puede apreciar en la Tabla 5.

Tabla 5. Análisis elemental por fluorescencia de rayos X del material antes y después de la lixiviación de la diatomita con una solución de ácido sulfúrico 6M durante 24 horas a 100°C.

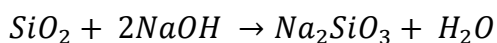
Material	Peso (%)							
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$K_2O$	$CaO$	$MgO$	$MnO$	$TiO_2$
Diatomita Natural	71,90	14,60	5,78	1,95	0,17	0,69	0,01	0,51
Diatomita Modificada	94,42	3,68	0,50	0,68	0,00	0,14	0,00	0,43

Fuente: [16]

#### 4.2.3 Extracción del silicio

Al realizar la extracción del silicio presente en la diatomita como silicato de sodio sin ningún tratamiento previo, se estableció que el material obtenido además de presentar un olor desagradable, probablemente debido a la presencia de compuestos orgánicos en la tierra de diatomáceas, presentaba un color gris oscuro muy posiblemente debido a la presencia de grandes cantidades impurezas. De acuerdo con estos resultados, se evidenció la necesidad de realizar un tratamiento previo (calcinación y lixiviación) a la extracción del silicio sobre la diatomita para mejorar la apariencia y pureza del silicato de sodio formado.

Se encontró que utilizando la relación NaOH/Ceniza propuesta por *Hollman et al.*, aplicada a la diatomita (2,5 L/Kg) [26], era posible solubilizar parte de la sílice presente en el material; sin embargo no se obtenía buen rendimiento en la extracción debido a la poca cantidad de sodio en la solución extractora [27,28], por lo tanto, se decidió fijar el volumen de solución teniendo en cuenta la cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio necesario para reaccionar con cada porción de diatomita, asumiendo que en su totalidad era óxido de silicio según la reacción :



Con respecto a la apariencia y propiedades del silicato de sodio obtenido a partir de la diatomita modificada, la solución presento una coloración ámbar, apariencia

viscosa y una densidad de 1,28 g/ml. A partir de método gravimétrico empleado, en el cual al reaccionar el silicato de sodio en solución con el sulfato de cobre, da lugar a la formación de silicato de cobre, el cual a diferencia del sulfato de sodio no es soluble en agua y por ende se precipita permitiendo su total recuperación, se estableció que el 8,5% en peso de la solución corresponde a silicato de sodio, el cual se decidió mantener en solución ya que se encontró que al secarlo bruscamente se descomponía en óxido de silicio y óxido de sodio, revirtiendo el proceso.

A partir de los resultados obtenidos después del proceso de extracción, se reafirma el hecho de que es posible solubilizar las distintas formas de sílice presentes en la diatomita (Ópalo y Cuarzo) en soluciones básicas, además llevando a cabo el proceso de extracción bajo las condiciones anteriormente descritas, se obtuvo un rendimiento del 81% en la extracción del silicato de sodio, superando los resultados obtenidos por *Bautista V. 2010* [12], quien reportó un rendimiento en la extracción del 43,4%, indicando que el método utilizado es apto para los propósitos de la presente investigación, pues se obtiene una cantidad bastante representativa de este compuesto, teniendo en cuenta la cantidad de reactivo que se requiere para la síntesis de la zeolita LTA según el protocolo de síntesis propuesto por la *Asociación Internacional de Zeolitas IZA* [29].

#### 4.3 Tratamiento hidrotérmico a las láminas de aluminio

Se logró establecer que la reducción de tamaño de las láminas de aluminio utilizadas, es indispensable para alcanzar una buena conversión, pues de esta forma se incrementa significativamente el área de contacto y por ende se facilita su interacción con el hidróxido de sodio, dando lugar a la formación especies oxo-hidroxo de aluminio.

Debido a la complejidad de los compuestos que el aluminio puede formar con el hidróxido de sodio y ante un cambio en la temperatura [30,31], se decidió no separar la mezcla y continuar con la síntesis de la zeolita, asumiendo que el aluminio remanente reaccionaría con el hidróxido de sodio en exceso.

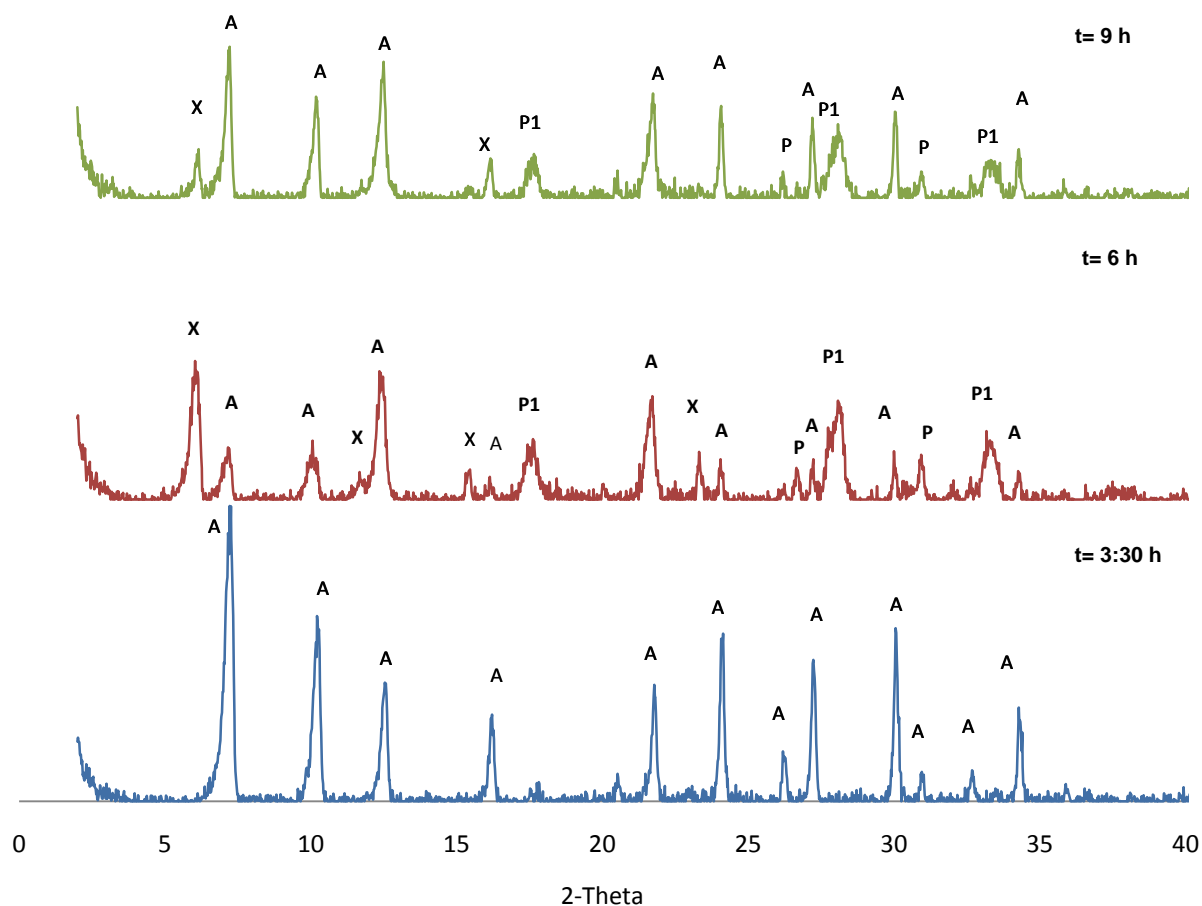
Aunque teóricamente entre los productos de la reacción se encuentra el aluminato de sodio, no se tiene evidencia concreta de que sea así, pues no se realizó ningún análisis para caracterizar el material obtenido, ya que no se encontraba dentro de los propósitos de esta investigación.

La mezcla obtenida se mantuvo aislada y a la misma temperatura de reacción, hasta la síntesis de la zeolita para evitar la fijación de carbonatos [31] y la precipitación de hidróxido de aluminio como consecuencia de una disminución de la temperatura.

#### 4.4 Síntesis y caracterización de zeolitas

A partir de la caracterización por difracción de rayos X de los materiales sintetizados, se estableció que el producto obtenido al realizar el tratamiento hidrotérmico durante tres horas y treinta minutos al gel de reacción, fue la zeolita LTA con relación 1:1 Si/Al de fórmula  $Na_{12}(AlSiO_4)_{12}$  según la comparación del perfil de difracción obtenido con el perfil número 000-71-0370 de la base de datos PDF-2 [32,33]. Al prolongar el tiempo de envejecimiento a 6 y 9 horas se pudo apreciar además la formación de fases zeolíticas diferentes como la zeolita NaX, NaP y su polimorfo pseudocúbico NaP1 [26, 27,34]. En la Figura 5, se muestran los perfiles de difracción de rayos X de los productos obtenidos a diferentes tiempos de envejecimiento.

**Figura 4.** Perfiles de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos a las 3.5, 6 y 9 horas de tratamiento hidrotérmico.



Fuente: El Autor.

A partir del espectro infrarrojo del material obtenido a las 3,5 horas de tratamiento hidrotérmico (Ver Anexo F) se estableció que presenta las frecuencias de vibración típicas de la zeolita LTA, las cuales están representadas por bandas de estiramientos Al-O localizados en la región de  $1200-850\text{ cm}^{-1}$  y  $700-630\text{ cm}^{-1}$ , bandas en la región  $650-500\text{ cm}^{-1}$  relacionadas a la presencia de dobles anillos en la estructura y bandas entre  $500-400\text{ cm}^{-1}$  asignadas a la vibración de los enlaces Si-O y Al-O del tetraedro interno [35,36,37]. Se infiere que los picos agudos centrados en  $555$  y  $463\text{ cm}^{-1}$ , revelan un producto de síntesis gran cristalinidad [35].

Del ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC), se estableció que entre 80 y 115 °C hay una evaporación del agua adsorbida superficialmente y en 220 °C hay una deshidratación estructural del material (Ver Anexo G).

A partir del análisis de los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales sintetizados, se optó por escoger el producto obtenido después de 3 horas y 30 minutos de tratamiento hidrotérmico al gel de reacción, para estudiar su capacidad para la remoción de metales pesados en solución, debido a que bajo estas condiciones se obtiene la zeolita LTA como única fase cristalina y su baja relación Si/Al provee el máximo de sitios activos en la zeolita. Teniendo en cuenta que a mayor carga mayor afinidad, en los ensayos de intercambio iónico, los cationes  $\text{Na}^+$  dentro de la estructura, serán reemplazados por  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ .

#### 4.5 Pruebas de intercambio iónico

En la Tabla 6, se puede apreciar claramente como varia la capacidad de intercambio del material al incrementar la concentración del metal en solución, como era de esperarse la capacidad de remoción es más intensa en soluciones más diluidas, aunque no es muy marcada la diferencia en el caso del cobre [38]. Se encontró, que para concentraciones elevadas de níquel en solución, hay una disminución drástica en el grado de intercambio catiónico, probablemente debido a la saturación del material.

**Tabla 6.** Porcentajes de remoción de cobre y níquel en la zeolita sintetizada en función del porcentaje de sitios activos atacados.

cación	% de sitios activos atacados	Concentración inicial [ppm]	Concentración final [ppm]	Porcentaje de remoción
$Ni^{+2}$	10	83	0	99,45
	50	413	96	76,73
	100	826	209	74,68
$Cu^{+2}$	10	89	1	98,45
	50	447	1	99,82
	100	894	15	98,33

\*ppm: partes por millón.  
Fuente: El Autor.

Aún así, en todos los experimentos realizados se logró una remoción de más del 74% de níquel y el 98% de cobre en tan solo 30 minutos de contacto con 0,1g de zeolita, demostrando el gran potencial de la zeolita sintetizada para la remoción de metales como níquel y cobre, planteando su posible aplicación para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria de los recubrimientos metálicos.

Por otro lado, se encontró que en todas las soluciones tratadas hay un aumento en el pH como consecuencia del incremento de la concentración de sodio (Ver Anexo H); si bien según el pH de la solución se pueden encontrar diferentes especies de los cationes [39], según las curvas de solubilidad de los metales para los pH de las soluciones tratadas no hay precipitación de estos como hidróxidos (Ver Anexo I), de modo que en este caso el pH no es una variable que afecte la capacidad de remoción del metal.

El efluente industrial seleccionado para realizar las pruebas de intercambio iónico, con el fin de comparar la variación en la capacidad de remoción de metales pesados de la zeolita en soluciones sintéticas y directamente sobre agua contaminada, corresponde al agua residual de un taller de galvanizado. No se estableció presencia de cobre en agua residual, por lo tanto solo se cuenta con

datos de la capacidad de remoción de níquel en la diatomita de partida y la zeolita sintetizada.

Se determinó que la concentración de níquel en el efluente es de 195,53 ppm aproximadamente, cantidad que excede de sobremanera la concentración permitida para vertimientos de níquel al alcantarillado público, según el decreto 1594/84 la cual es de 2 ppm, de forma que es necesario implementar un sistema para la remoción de níquel y así disminuir la cantidad de metal en el vertimiento.

A partir de las pruebas de intercambio iónico realizadas sobre el agua residual, se logró establecer una remoción del 47,21% de níquel con la zeolita sintetizada, superando el resultado obtenido con la diatomita, el cual solo fue del 15,54% como se puede apreciar en la Tabla 7. Aunque la remoción de metales en la zeolita fue mucho menor a la alcanzada en soluciones sintéticas, se debe considerar la complejidad del agua residual tratada debido a la presencia de otros cationes que pueden competir con el níquel y ocupar sitios activos en la zeolita.

**Tabla 7.** Comparación de la capacidad de remoción de níquel de la diatomita natural y la zeolita sintetizada.

Mezcla	Concentración inicial [ppm]	Concentración final [ppm]	Porcentaje de remoción
AR + Zeolita LTA	196	103	47
AR + Diatomita	196	165	16

\*AR: Agua residual.  
Fuente: El Autor.

Comparando los datos obtenidos en esta investigación con el porcentaje del adsorción de níquel y cobre en resinas de intercambio y el porcentaje de remoción de níquel alcanzado en arcillas naturales y modificadas en aguas residuales de una empresa de recubrimientos metálicos ( Ver Anexos J,K), datos reportados en las tesis de grado “Evaluación técnica para la recuperación y reutilización de las aguas residuales industriales de la empresa Fantaxias Ltda por resinas de

intercambio iónico “ [38] y “Adsorción de níquel 2+ presente en la industria de electro recubrimientos mediante arcillas naturales y modificadas” [40], es aún más notoria la superioridad del material sintetizado para la remoción de iones metálicos, pues en comparación con las fuentes citadas se requiere menor cantidad de producto y se obtienen buenos resultados en corto tiempo. De forma que la producción a gran escala de la zeolita LTA a partir de diatomita y láminas de aluminio post consumo, podría contemplarse como una alternativa de bajo costo que ayudaría a mitigar el impacto producido por estos vertimientos en el medio ambiente.

## 5. CONCLUSIONES

A partir de la diatomita modificada por calcinación a 600 °C y lixiviación con una solución de ácido clorhídrico 6% p/p en presencia de peróxido de hidrogeno 3%p/p y laminas de aluminio post consumo tratadas previamente con hidróxido de sodio, se logró sintetizar la zeolita LTA sódica.

Mediante la caracterización cristalográfica de la zeolita sintetizada se logró comprobar que tanto los tratamientos realizados al material de partida para eliminar interferencias como las condiciones de síntesis fueron las apropiadas para obtener la zeolita LTA sódica como única fase cristalina.

Los resultados obtenidos de las pruebas de remoción de níquel y cobre tanto de soluciones sintéticas como de aguas residuales indican que la zeolita LTA sintetizada posee un elevado potencial para ser utilizada en el tratamiento de aguas residuales.

## 6. RECOMENDACIONES

Realizar el proceso de extracción del silicato de sodio en dos etapas, para extraer la totalidad del silicio en la diatomita.

Realizar estudios complementarios sobre rutas de síntesis que permitan el aumento del tiempo de envejecimiento del gel de reacción superior a 3,5 horas, con el fin de aumentar el tamaño de los cristales y por ende mejorar las propiedades cristalográficas de la zeolita LTA sintetizada.

Tratar la zeolita con soluciones de cloruro de sodio a diferentes concentraciones, para establecer las condiciones apropiadas para la regeneración del material después de su utilización en la remoción de metales pesados en solución.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **LINA INÉS AGOUBORDE MANOSALVA.** Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales. Universidad de la Frontera. Chile 2008.
- [2] **GOMEZ JOSE.** Síntesis, caracterización y aplicaciones de las zeolitas básicas. Trabajo Doctoral en Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. España 2001.
- [3] **HOSSAM ELDEN GALAL MORSY MOHAMED BAKR.** Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications. Asian Journal of Materials Science 2. 2010, pp 121-136.
- [4] **ONG-ARGE INSUNG.** Use of diatomite filter aid residue in cattle feed. Doctoral Dissertation. Göttingen, 1999.
- [5] **ALONSO ZARZA ANA M.** Petrología sedimentaria. Notas de Teoría. Rocas Silíceas. REDUCA serie de petrología sedimentaria. pp 113-116. 2010.
- [6] **M. POZO RODRÍGUEZ, M.J. LÓPEZ.** Facies biosilíceas en el neógeno de la cuenca de Madrid: origen e implicaciones sedimentológicas. Revista de la Sociedad Geológica de España. pp 229 -248. 2004.
- [7] **LOPEZ PASCAL, DESCLES JULIEN, ALLEN ANDREW, OWLER CRIS.** Prospect in diatoms research. ELSEVIER 2005.
- [8] **HERANCE JOSE.** Reactivos ocluidos en aluminosilicatos: Reactividad y comportamiento en óptica no lineal. Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona. España 2005.
- [9] **VILLAVICENCIO CARLOS, MOLINA AURORA, FERNÁNDEZ LENYS.** Estudio de la adsorción sobre zeolitas sintéticas modificadas con surfactantes. Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V., Vol. 24, N° 3, pp. 95–107, 2009.
- [10] **MEDRANO BERTHA, GONZALES RICHARD, MALDONADO EDWIN.** Intercambio iónico y aplicaciones en el tratamiento de aguas. Universidad Mayor de San Simón. Facultad de ciencias y tecnología. Ecuador 2006.
- [11] **CORONA LEOBARDO, HERNÁNDEZ MIGUEL ÁNGEL, CAMPOS REALES EDUARDO, ASOMOZA MAXIMILIANO, LARA VÍCTOR, ROJAS FERNANDO.**

Síntesis, área externa y evaluación de la microporosidad en zeolita tipo A (LTA) Intercambiadas con sales químicas con sales inorgánicas.

[12] **BAUTISTA VIVIANA.** Síntesis de una zeolita NaX (FAU) con inclusión estructural de iones magnéticos a partir de cenizas volantes. Tesis de grado. Universidad de Pamplona.2010.

[13] **NARANJO MERCHAN WILSON, GAVIRIA MELO SERGIO, MANOSALVA SANCHEZ SANDRA.** Mineralógica y Geoquímica de Diatomitas (Boyacá – Colombia). Geología Colombia 32.2007.

[14] **OLIVA MARIA, RAMIREZ JOSE, GARDUÑO GLORIA, CAÑETAS JACKELINE, ORTEGA MARTHA.** Caracterización diatomologica de tres cuerpos de agua de los humedales Jilotepec- Xitlahuaca Estado de México. Hidrobiológica vol 15, pp 1-26, 2005.

[15] **BISWAJIT GHOSH, DINESH C. AGRAWAL, SUBHASH BHATIA.** Synthesis of zeolite A from calcined diatomaceous clay: Optimization studies. Ing Eng Chem Res 33, 1994, pp. 2107 – 2110.

[16] **A. CHAISENA, K. RANGSRIWATANANON.** Synthesis of sodium zeolites from natural and modified diatomite. Materials Letters 59, 2004, pp. 1474 -1479.

[17] **RODRÍGUEZ ANA, ROMERO JORGE, CASTRO ELEODORO.** Comportamiento refractario de probetas de morteros conformadas con diatomitas como agregado mineral. Rev.Colomb.Quim. vol.34 no.2. 2005.

[18] **BÜLENT YILMAZ, NEZAHAT EDIZ.** The use of raw and calcined diatomite in cement production. Cement & Concrete Composites 30, 2008. pág. 202–211.

[19] **H. MOHAMEDBAKR, AND M. BURKITBAEV.** Elaboration and Characterization of Natural Diatomite in Aktyubinsk/ Kazakhstan. The Open Mineralogy Journal 3, pp. 12-16, 2009.

[20] **APHIRUK CHAISENA, CHUTIMA THONGKASAM.** Thermal and acid treatment on raw natural diatomite influencing on synthesis of sodium zeolites. Journal of porous materials 15, pp 499- 505. 2008.

[21] **MAZO FERNÁNDEZ ALEJANDRA.** Nuevo procedimiento de obtención de vidrios de oxycarburo, estudio de los mecanismos del proceso. Instituto de cerámica y vidrio (C.S.I.C.) Madrid 2008.

[22] **J. URRESTA-ARAGÓN.** Reformado catalítico de metano a base de sólidos de níquel dopados con Mo y Sn. Universidad del valle, Cali Colombia 2007.

- [23] **ECHEVERRI MAURICIO, GIRALDO LUIS, LOPEZ BETTY.** Síntesis y funcionalización de nanopartículas de sílice con morfología esférica. *Scientia et Technica* 036, pp 169 – 173. 2007.
- [24] **A. BALASKA, H. MERADI, A. HAMOUDA, T. CHOUCANE, R. AYACHE M. SELAMETTE, M-H. SAMAR, L. ATOUI.** Study of the modification of the diatomite surface by chemical activation for a practical application. *Conférence Internationale sur le Soudage, le CND et l'Industrie des Métaux, IC-WNDT-MI'10* Oran, 2010.
- [25] **KEKA OJHA, NARAYAN C PRADHANd AMAR NATH SAMANTA.** Zeolite from fly ash. Synthesis and characterization. *Indian Academy of Sciences*, Vol. 27, No. 6, pp. 555–564. INDIA 2004.
- [26] **G.G. HOLLMAN, G. STEENBRUGGEN, M JANSSEN - JURKOVICOVA.** A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fluyo ash. *FUEL* 78, 1999, pp 1225 - 1230.
- [27] **TAKA AKI WAJIMA, MIOKO HAGA, KEIKO KUZAWA, HIROJI ISHIMOTO, OSAMU TAMADA, KAZUHIKO ITO, TAKASHI NISHIYAMA, ROBERT T. DOWNS, JOHN F. RAKOVAN.** Zeolites synthesis from paper sludge ash at low temperatura (90°C) with addition of diatomite. *Journal of Hazardous Materials B132*, pp. 244-252. 2006.
- [28] **M.R. EL-NAGGAR, A.M. EL-KAMASH, M.I. EL-DESSOUKY, A.K. GHONAIM.** Two-step method for preparation of NaA-X zeolite blend from fly ash for removal of cesium ions. *Journal of Hazardous Materials* 154, 2008, pp 963–972.
- [29] **ROBSON H.** *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Amsterdam: Elsevier, 2001. pp 179-181.
- [30] **YU. A. ALEKSANDROV, E. I. TSYGANOVA, AND A. L. PISAREV.** Reaction of Aluminum with Dilute Aqueous NaOH Solutions, *Russian Journal of General Chemistry*, Vol. 73, No. 5, 2003, pp. 689- 694. Translated from *Zhurnal Obshchei Khimii*, Vol. 73, No. 5, 2003, pp. 729-734.
- [31] **H.L. WATTS, W.UTLEY.** Volumetric analysis of sodium aluminate solutions, determination of carbonate, hydroxide, and alumina. *Aluminum Research Laboratories*, East St. Louis, Ill.
- [32] **HOSSEIN KAZEMIAN, HAMID MODARRESS, MASOUD KAZEMI, FARSHID FARHADI.** Synthesis of submicron zeolite LTA particles from natural clinoptilolite and industrial grade chemicals using one stage procedure. *Powder technology* 196, pp 22 – 25. 2009.

- [33] **PRASERT SAVARAJ, SIRILUK TEERADAKORN, SURAPONG NAVANKASATTUSAS.** Synthesis of zeolite A for dehydration etanol. Thailandia.
- [34] **V. Sanhueza, U. Kelm y G. Alfaro.** Síntesis de zeolita NaP-Gis, con diferentes morfologías, a partir de dos diatomitas. Revista mexicana de ingeniería química vol 10, No 1, pp. 117-123. 2011.
- [35] **C.A. RÍOS, C.D. WILLIAMS, M.A. FULLEN.** Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. Applied Clay Science 42, pp 446–454,2009.
- [36] **MOLINA AURORA, VILLAVICENCIO CARLOS, FERNÁNDEZ LENYS.** Evaluación de un electrodo de carbón vítreo modificado con Zeolita tipo "A" en la adsorción de 2-clorofenol. Avances en Química 4(2), pp. 63-72. 2009.
- [37] **RÍOS REYES CARLOS, DENVER WILLIAMS CRAIG, CASTELLANOS ALARCÓN OSCAR.** Síntesis de zeolita LTA a partir de la caolinita tratada térmicamente. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º 53 pp. 30-41. 2010.
- [38] **AMADO DIANA, GUTIERREZ ZAHIRA.** Evaluación técnica para la recuperación y reutilización de las aguas residuales industriales de la empresa Fantaxias Ltda por resinas de intercambio iónico. Tesis de grado Universidad Industrial de Santander.2006.
- [39] **VARGAS ALFARO ARIEL.** La tierra moler o “diatomita” como sistema de remoción de sustancias químicas en el laboratorio. Ciencia y Tecnología, 25(1-2) 2007, pp. 83-96.
- [40] **REYES ECHEVERRIA JOSE ANDRES.** Adsorción de níquel 2+ presente en la industria de electro recubrimientos mediante arcillas naturales y modificadas. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander.2007.
- [41] **ARRIAGADA RENÁN, GARCÍA RAFAEL, CID RUBY.** Retención de cromo y mercurio con zeolitas naturales y sintéticas. Universidad de concepción. Chile.
- [42] **PAVÓN T, BRIONES R, E ILANGO VAN K.** Evaluación del efecto de la temperatura en la remoción de cadmio, cobre, hierro, níquel, plomo y zinc del agua utilizando zeolita natural tipo clinoptilolita. Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- [43] **P. TAPIA, O. PAVEZ, M. SANTANDER, C. AGUILAR, D. GUZMÁN, H. MIRANDA.** Utilización de una zeolita natural en la sorción de iones cobre. CHILE 2010.

[44] **HICHAM ZAITAN, TARIK CHAFIK** .FTIR determination of adsorption characteristics for volatile organic compounds removal on diatomite mineral compared to commercial silica. C. R. Chimie, 2005. pp. 1701- 1708.

[45] **PUSIT POOKMANEE, PILAIPORN THIPPRAPHAN, SUKON PHANICHPHANT**. Manganese Chloride Modification of Natural Diatomite by Using Hydrothermal method. Journal of the Microscopy Society of Thailand 24 2010, pp 99-102.

[46] **SANDOVAL VIVIANA**. Estudio del proceso de zeolitización del clinker natural del cerrejón, guajira. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander.2008.

[47] **BENAVIDES PAOLA, MENDOZA EFREN**. Síntesis de zeolitas a partir de cenizas de carbón provenientes de la combustión de la termoeléctrica de Zipaquira. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander. 2007.

# **ANEXOS**

## ANEXO A. Parámetros y condiciones de operación del equipo de difracción.

Parámetros y condiciones de operación del difractómetro de polvo marca SIEMENS modelo D500, ubicado en el Instituto Colombiano de Petróleo (ICP), empleado para hacer la medición de los perfiles de difracción de rayos X:

- Radiación:  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ )
- Voltaje: 40 Kv
- Corriente: 30 mA
- Rango de medición: 2- 70° ( $2\theta$ )
- Tiempo de muestreo: 1 s
- Intervalo de muestreo: 0.02° ( $2\theta$ )
- Monocromador: Grafito
- Rendija SS : 2.0°
- Detector: centelleo
- Rendija RS : 0.15 mm

Las muestras previamente pulverizadas y tamizadas (400 mesh), se montaron en un portamuestras de aluminio mediante la técnica de llenado lateral para los respectivos análisis:

- a) Análisis cualitativo. La identificación de las fases presentes en cada material, se realizó a través del método de *Hanawalt* utilizando los perfiles de difracción reportados en la base de datos del PDF-2 del *International Center for Diffraction Data* (ICDD).
- b) Análisis cuantitativo. Se preparo una mezcla de la muestra con el estándar de referencia ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), en una relación 80:20 respectivamente. La cuantificación de las fases presentes en el material, se realizo mediante el método de refinamiento por *Rietveld* con el software RIQAS versión 5,0,7, comercializado por *Materials Data Inc* (MDI)

## ANEXO B. Protocolo de síntesis de la zeolita tipo lta propuesto por la iza.

### LTA linde Type A

Si(50) / Al(50)

**Contributed by** R. W. Thompson and K. C. Franklin

**Verified by** B. Subotic and A. Cizmek, and by K. Hashimoto

**Type Material**  $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] : 27 \text{ H}_2\text{O}$

**Method** R W.Thompson, M. J. Huber [1]

**Batch Composition** 3.165  $\text{Na}_2\text{O}$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 1.926  $\text{SiO}_2$  : 128  $\text{H}_2\text{O}$  <sup>a</sup>

#### Source Materials

deionized water

sodium hydroxide (Fisher Scientific, 99+% NaOH)

sodium aluminate (Fisher Scientific,  $\text{NaO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{ H}_2\text{O}$ )<sup>b</sup>

sodium metasilicate (Fisher Scientific,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 : 5 \text{ H}_2\text{O}$ )

#### Batch Preparation (for 10 g dry product)

- (1) [80 mL water + 0.723 g sodium hydroxide], mix gently until NaOH is completely dissolved. Divide into two equal volumes in polypropylene bottles
- (2) [One-half of (1) + 8.2 58 g sodium aluminate], mix gently in capped bottle until clear <sup>c</sup>
- (2)
- (3) [Second half of (1) + 15.48 g sodium metasilicate], mix gently in capped bottle until clear<sup>c</sup>
- (4) [(2) + (3)], pour silicate solution into aluminate solution quickly; a thick gel should form. Cap tightly and mix until homogenized <sup>d</sup>

#### Crystallization

Vessel: 100-150 mL polypropylene bottle (sealed)

Incubation: none required

Temperature:  $99 \pm 1\frac{1}{4}\text{C}$

Time: 3-4 hours <sup>e</sup>

Agitation: stirred or unstirred

## Product Recovery

- (1) Remove from heat source and cool to below 30°C
- (2) Filter to recover solids and wash with deionized water until filtrate pH is below 9<sup>f</sup>
- (3) Dry product on filter paper and watch glass at 80-110°C overnight
- (4) Yield: 28.1 g (hydrated) or 10.4 g (dry)

## Product Characterization

XRD LTA; characteristic strong reflections at  $d = 4.107, 3.714, 3.293$  and  $2.987 \text{ \AA}$   
Competing phases (if present): SOD (HS), GIS (Pc)  
Elemental Analysis:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$   
Crystal Size and Habit: cubic crystals, 2-3  $\mu\text{m}$ <sup>g</sup>

## References

- [1] R W. Thompson, M. J. Huber, *J. Cryst. Gr.* 56 (1982) 711
- [2] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley, New York, 1974, p 270
- [3] J. F. Charnell, *J. Cryst. Gr.* 3 (1971) 291
- [4] H. Neels, W. Schmitz, E.-M. Berger, D. Lutz, *Krist. Tech.* 13 (1978)1345
- [5] G. Scott, A. G. Dixon, A. Sacco, Jr., R W. Thompson, in *Stud. Surf. Sci. Catal.* 49, P. A. Jacobs, R. A. Van Santen (eds.), Elsevier, Amsterdam, 1989, p 363

## Notes

- a. Zeolite NaA can be synthesized from a wide range of batch compositions as noted in Breck [2] and temperatures other than used in this example, e.g., 60-110°C. Also, it can be made from a variety of alumina and silica source materials other than those used in this example, e.g., pure aluminum powder<sup>h</sup> or aluminum wire, fumed silica, sodium disilicate, Ludox, silica gels, etc. The actual weights of these other sources used must be compensated for the presence of water of hydration,  $\text{Na}^+$  ions, etc.
- b. Assumed 100%.
- c. Could take 10-20 minutes.
- d. May be done with laboratory mixer or vigorously by hand for 5-10 minutes.
- e. The turbid gel phase will be observed to diminish in height as the reaction proceeds, accelerating rapidly in the final stages of the crystallization, leaving a clear supernatant above the precipitated crystalline phase.
- f. One-half liter should be sufficient for this preparation.
- g. Zeolite NaA crystals are typically cubic. Dodecahedral crystals have been observed frequently, but there is little fundamental understanding of why this habit forms. Additions of triethanolamine are known to result in larger crystals, but the

particle size distribution becomes broader, synthesis times are extended, and the impurity zeolite phases appear with increased abundance. [3-5]

h. Special care must be taken if powdered aluminum is dissolved in a caustic solution to make the aluminate solution. Since its dissolution is exothermic, the solution can become quite warm and hydrogen evolves.

### **ANEXO C. Reactivos y equipos.**

A continuación se describen los reactivos y equipos utilizados durante el desarrollo de la tesis:

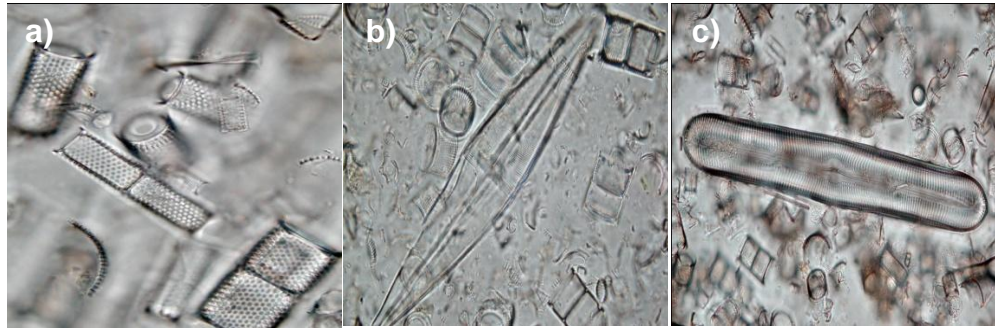
#### **REACTIVOS**

- Ácido clorhídrico 37% p/p marca MERCK
- Peróxido de hidrogeno 30% p/p marca MERCK
- Hidróxido de sodio 99% pureza marca MERCK
- Sulfato de cobre 95% pureza marca MERCK
- Cloruro de níquel 98% pureza marca MERCK

#### **EQUIPOS**

- Microscopio electrónico de barrido marca FEI QUANTA 200
- Microscopio óptico convencional marca OLYMPUS BX51
- Espectrómetro de fluorescencia de rayos X de Energía Dispersiva marca Shimadzu modelo EDX-800HS
- Difractómetro de polvo marca SIEMENS modelo D500
- Espectrómetro infrarrojo marca Shimadzu modelo Tensor 27
- Calorímetro diferencial de barrido DSCQ10 TA INSTRUMENTS
- Equipo de absorción atómica marca PERKIN ELMER modelo 372
- Potenciómetro marca THERMO INSTRUMENTS modelo ORION 3 STAR
- Manta marca HEILDOPH modelo MR Hei- Standart
- Bomba marca VACUUBRAND modelo 2C
- Balanza marca KERN modelo 440-33N

**ANEXO D. Diferentes especies de diatomeas fósiles identificadas. A) aulacoseira granulata 100x, b) navicula radiosa 60x, c) pinularia cf 40x.**



Fuente: El Autor.

**ANEXO E. Resultado del refinamiento por el método de *Rietveld* de la muestra de diatomita.**

QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS

Range: 2 - 70, Inc: 0.02, Time: 1, NPTs: 3401.

Residual Errors: 22.94% Goodness: 1.33

Quantitative results based on all phases used in the refinement.

The sum of the weight fractions is normalized to 1.0

Phases	wt%	(ESD)	Size(A)
( 1) Alumina, alpha (corundum)	29.5	( 1.2)	339
( 5) Muscovite 2M1 (# 202260)	26.7	( 1.2)	771
( 3) Kaolinite 1A (# 63192)	23.7	( 1.3)	461
( 2) Quartz low (# 27826)	18.6	( 0.9)	790
( 4) Vermiculite 2M (# 34812)	1.4	( 0.2)	520

Quantitative results scaled to the internal standard.

The values in ( ) are calculated excluding the internal standard.

Internal Std Phase ( 1): Quartz low (# 27826)

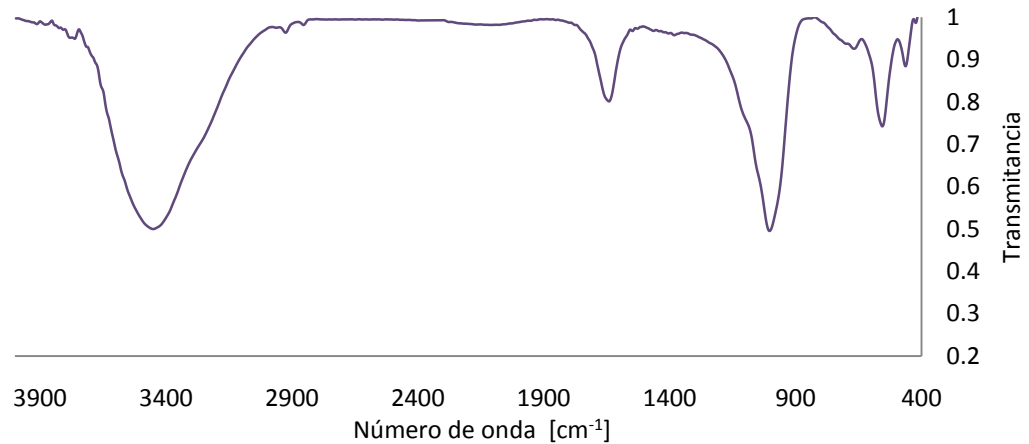
Weight: 20% (Wgt.Scale=1.47304, K\*RHO(M)/U(M): 47.7415)

---

Phases	wt%	(No Std)	Size(A)
( 1) Alumina, alpha (corundum)	20.0	( 0.0)	339
( 5) Muscovite 2M1 (# 202260)	18.1	( 22.7)	771
( 3) Kaolinite 1A (# 63192)	16.1	( 20.1)	461
( 2) Quartz low (# 27826)	12.7	( 15.8)	790
( 4) Vermiculite 2M (# 34812)	1.0	( 1.2)	520
<hr/>			
Total weight (%):	67.9	( 59.9)	
Amorphous and others (%):	32.1	( 40.1)	

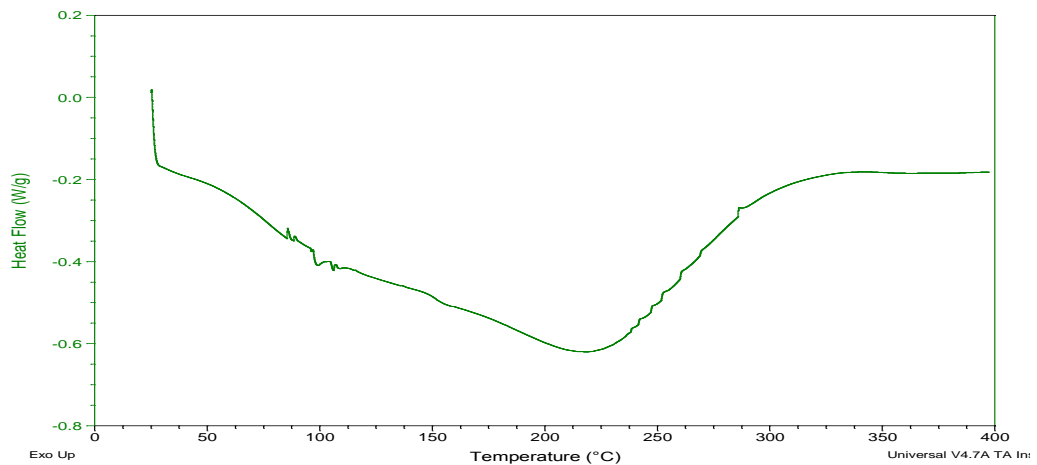
La fase anatasa es: NO CUANTIFICABLE

**ANEXO F. Espectro infrarrojo del producto obtenido después de 3,5 horas de tratamiento hidrotérmico.**



Fuente: El Autor,

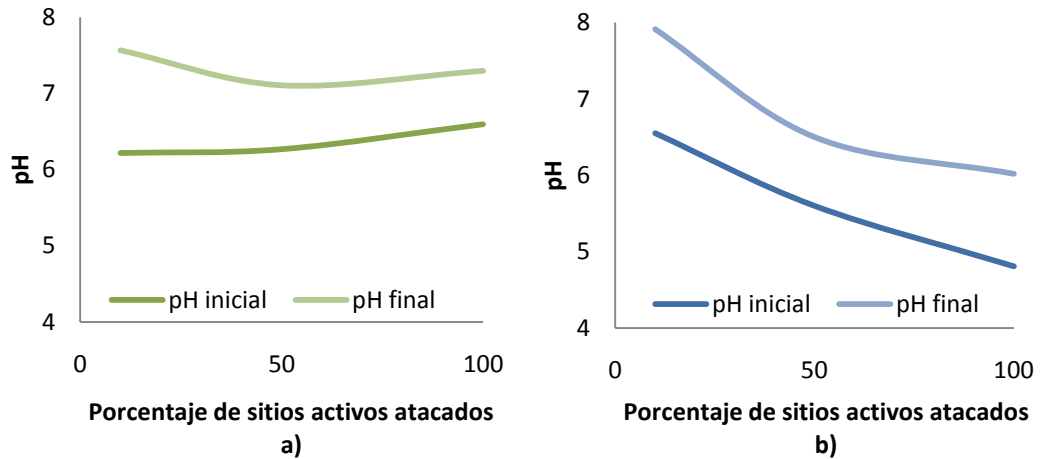
**ANEXO G. Curva análisis por calorimetría diferencial de barrido de la zeolita Ltda.**



Fuente: El Autor,

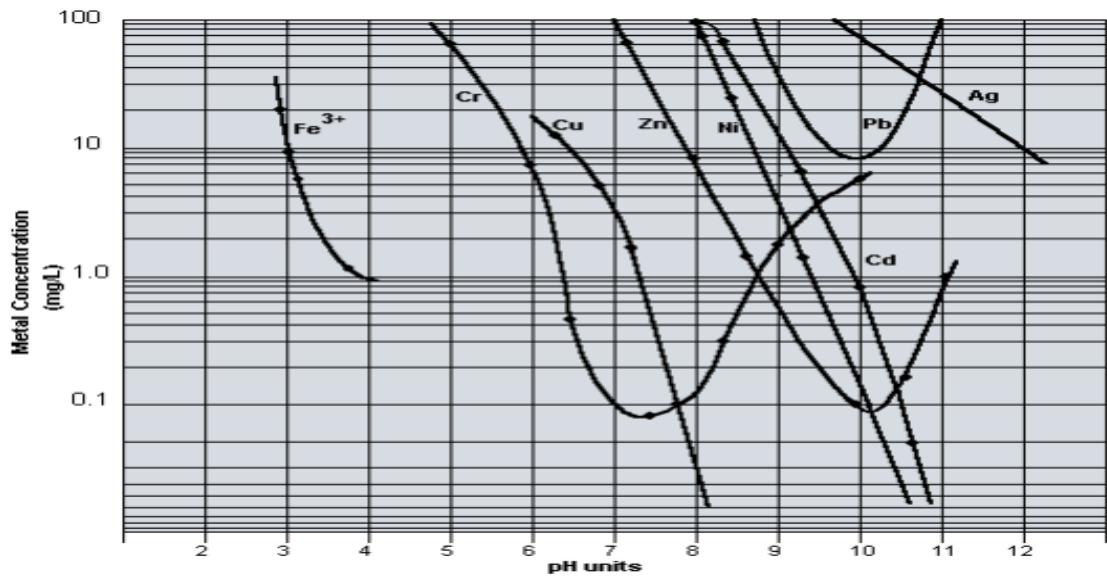
La medición se llevo a cabo desde temperatura ambiente hasta 400°C con una rampa de calentamiento de 5°C/ min y nitrógeno como gas de arrastre.

**ANEXO H. Curva análisis por calorimetría diferencial de barrido de la zeolita LTA.**



Fuente: El Autor,

**ANEXO I. Curvas de solubilidad según el pH.**



**Fuente:** Tesis de grado “Evaluación técnica para la recuperación y reutilización de las aguas residuales industriales de la empresa Fantaxias Ltda por resinas de intercambio iónico”

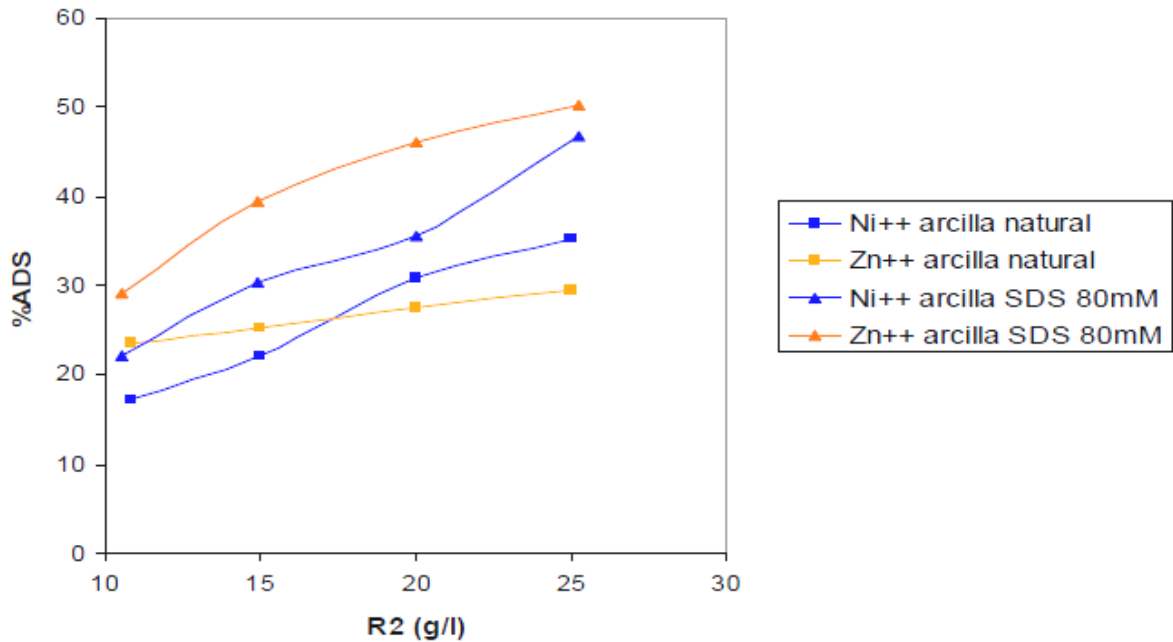
**ANEXO J.** Datos de equilibrio para disoluciones que contienen Cu, Ni y Zn en forma individual en resinas de intercambio iónico.

Concentración inicial [ppm]	% Adsorción		
	Cu	Ni	Zn
100	99,81	100	99,81
300	97,74	99,79	97,74
500	88,05	97,80	88,05
700	71,80	79,47	71,80
1000	54,02	57,2	54,02

- Tipo de resina: Amberlite IR 120
- Cantidad de resina: 1 gramo
- Tiempo de contacto: 150 minutos

**Fuente:** Tesis de grado “Evaluación técnica para la recuperación y reutilización de las aguas residuales industriales de la empresa Fantaxias Ltda por resinas de intercambio iónico”

**ANEXO K. Efecto de la cantidad de arcilla sobre el porcentaje de Ni<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> en una solución de concentraciones 387 y 485 ppm respectivamente tomada del punto de muestreo m11 de la empresa fantaxias ltda.**



- Material: arcillas
- Cantidad: 10 - 25 gramos por litro
- Tiempo de contacto: 3 horas

**Fuente:** Tesis de grado “Adsorción de níquel 2<sup>+</sup> presente en la industria de electro recubrimientos mediante arcillas naturales y modificadas”