



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Valoración de un residuo minero rico en óxidos de silicio mediante su transformación hacia zeolitas a través de un proceso hidrotérmico

Andrés Felipe Medina Villamil

Universidad Nacional de Colombia
Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química
Bogotá, Colombia

2014

Valoración de un residuo minero rico en óxidos de silicio mediante su transformación hacia zeolitas a través de un proceso hidrotérmico

Andrés Felipe Medina Villamil

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería Química

Director:

Hugo Martín Galindo Valbuena

Universidad Nacional de Colombia
Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química
Bogotá, Colombia

2014

Especialmente a mis padres por brindarme el apoyo incondicional, y a todas las personas que de una u otra forma me ayudaron a alcanzar esta meta.

Agradecimientos

En primer lugar agradezco a mi director de tesis, el profesor Hugo Martín Galindo Valbuena, por su constante colaboración en la realización del presente trabajo.

Agradecimiento especial para el profesor Julio Cesar Vargas Sáenz, director del departamento de ingeniería química y ambiental, por su constante cooperación en la elaboración de este trabajo.

Agradezco al profesor Orlando Hernández Fandiño por su ayuda incondicional en el enriquecimiento teórico y su ayuda en la caracterización de materiales.

A Ricardo Cortez Segura, auxiliar del laboratorio de catálisis heterogénea, por la colaboración en la caracterización de materiales por medio de las técnicas de sortometría con nitrógeno y análisis termogravimétricos TGA.

Agradezco de manera especial al ingeniero y candidato a magister en ingeniería mecánica, Juan Felipe Rodríguez Rueda por la ayuda en el mantenimiento de equipos indispensables en la realización de este trabajo.

A la empresa Agregados Cantarrana SAS y la Universidad Nacional de Colombia, por el financiamiento necesario para la realización de este trabajo.

Resumen

La transformación de un residuo sólido, producido por la actividad minera desarrollada por la empresa Agregados Cantarrana, en zeolitas mediante procesos de conversión directa e indirecta fue el objetivo del presente trabajo. La selección de zeolitas como el objetivo de la conversión fue motivada por la composición del residuo caracterizada por la presencia mayoritaria de óxidos de silicio. Los procesos investigados emplearon pseudobehmita, sintetizada a partir de la hidrólisis de alcóxidos de aluminio, como la especie donora de los iones aluminatos al medio de reacción. La primera parte del proyecto evaluó procesos de conversión directa del residuo mediante tratamiento hidrotérmico alcalino desarrollado bajo temperatura elevada (180 °C); este tipo de procesos llevaron a la síntesis de zeolitas tipo analcima y cancrinita, las cuales no presentan mayor interés en la remoción de metales debido a sus propiedades físico-químicas. Con el fin de ampliar el número de tipos de zeolitas obtenidas, procesos de conversión indirecta, enfocados en la producción de un donador de silicatos soluble a partir del residuo minero, fueron estudiados; la conversión indirecta abarcó la producción de silicato de sodio, a partir del residuo, y la posterior neutralización de este en la producción de sílice precipitada. La sílice precipitada junto con la boehmita fueron empelados como los donantes de silicatos y aluminatos solubles, respectivamente, en la síntesis del hidrogel precursor de zeolitas. Finalmente, la zeolitización indirecta involucró la cristalización hidrotérmica del hidrogel precursor, bajo condiciones moderadas de temperatura, hacia zeolitas tipo Na-X, Na-A y Na-P1. De estas zeolitas, el material tipo Na-X fue evaluado en la remoción de plomo de soluciones acuosas sintéticas; la remoción del metal para soluciones con concentraciones iniciales de 23 y 47 ppm, se efectuó totalmente para tiempos inferiores a 40 min.

Palabras clave: hidrólisis, alcalina, zeolita, plomo.

Abstract

The main goal of this work was to produce zeolite-type materials from quarry byproducts produced by the mining activities developed by Agregados Cantarrana. Zeolites were chosen due to the high content of silicon oxides displayed by the solid byproduct. Two type of process were investigated: one-pot zeolitization and multi-step conversion, and both type of processes used pseudobehmite as a donor of aluminates to the reaction media. The first type of process was carried out through an alkaline hydrothermal treatment of the solid residue. This thermal treatment was performed under high temperature and the final products were cancrinite- and analcime-type zeolites. These two types of zeolites do not show any interesting application regarding the removal of heavy metals. In order to increase the number of zeolite-type materials to be produced from the byproduct, multi-step processes were also investigated. These processes addressed the synthesis of a soluble silicate donor to the reaction media. In this kind of processes the dissolution of the crystalline silicon oxides contained in the byproduct was first carried out and then the sodium silicate produced by the dissolution process was neutralized and precipitated into amorphous silicon oxides. The final step carried out by mixing the soluble silicate and aluminate donors was the synthesis of an alkali-aluminosilicate hydrogel precursor to crystalline zeolite-type materials. The aluminosilicate-hydrogels were ripened toward Na-X-, Na-Z- and Na-P1-type zeolites under mild hydrothermal conditions. The Na-X-type was tested removing lead from aqueous solutions. 23 and 47 were totally removed from the solutions at times lower than 40 minutes.

Keywords: Hydrothermal process, zeolites, heavy metals.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras	XIII
Lista de tablas	1
Introducción	2
1. Marco teórico	5
1.1 Silicato de sodio	5
1.1.1 Definiciones	5
1.1.2 Estructuras	6
1.1.3 Soluciones	7
1.1.4 Materias primas y producción	8
1.2 Sílice precipitada	9
1.2.1 Producción	9
1.2.2 Propiedades	9
1.2.3 Usos	10
1.3 Zeolitas	11
1.3.1 Química de las zeolitas	11
1.3.2 Síntesis de zeolitas	13
2. Desarrollo experimental	21
2.1 Adecuación y caracterización del residuo minero (material residual)	21
2.2 Síntesis de la especie donora de aluminio	22
2.3 Zeolitización directa de la materia prima	23
2.4 Zeolitización indirecta de la materia prima	24
2.4.1 Obtención de silicato de sodio	25
2.4.2 Obtención de sílice precipitada	26
2.4.3 Síntesis de zeolitas	27
2.5 Ensayos de remoción de plomo de soluciones acuosas	30
3. Análisis de resultados	31
3.1 Adecuación y caracterización del residuo minero (materia prima)	31
3.2 Síntesis de la especie donora de aluminio	32
3.3 Zeolitización directa del material residual	34
3.4 Zeolitización indirecta de la materia prima	38
3.4.1 Obtención de silicato de sodio	38
3.4.2 Obtención de sílice precipitada	42
3.4.3 Obtención y cristalización hacia zeolitas del hidrogel precursor.	45

3.5	Ensayos de remoción de plomo de soluciones acuosas.....	59
4.	Conclusiones y recomendaciones	63
4.1	Conclusiones.....	63
4.2	Recomendaciones.....	64
A.	Anexo: Análisis de resultados de la producción de gel de sílice.....	67
	Gel de sílice	67
	Estructura y propiedades	67
	Química superficial y estabilidad.....	69
	Producción.....	70
	Factores que controlan las características de gel de sílice.....	71
	Efecto del tamaño de las partículas primarias y el pH.....	72
	Usos 72	
	Producción de gel de sílice	73
	Efecto del ácido	79
	Efecto del pH	80
	Difracción de rayos X.....	82
5.	Bibliografía.....	85

Lista de figuras

	Pág.
<i>Figura 1-1 . Distribución de centros de silicio en silicatos solubles a partir de mediciones con resonancia nuclear magnética</i>	8
<i>Figura 1-2. Diferentes estructuras formadas durante la síntesis de zeolitas, desde bloques unitarios, pasando por bloques secundarios, poliedros hasta la formación de zeolitas, por la combinación de diferentes estructuras poliédricas</i>	12
<i>Figura 1-3. Mecanismo de formación de tres zeolitas diferentes, mediante las diferentes posibilidades de combinación de los bloques unitarios, secundarios y los poliedros</i>	13
<i>Figura 1-4. Ilustración de la formación de una zeolita durante el proceso de síntesis mediante el mecanismo denominado “solution-mediated transport”</i>	15
<i>Figura 3-1. Difracción de rayos X para material proveniente de la cantera.</i>	31
<i>Figura 3-2. Espectro de difracción de rayos X de la pseudoboehmita sintetizada bajo condiciones básicas.</i>	33
<i>Figura 3-3. Análisis termogravimétrico de la pseudoboehmita sintetizada bajo condiciones básicas.....</i>	34
<i>Figura 3-4. Espectros de difracción de rayos X de los materiales producidos en los experimentos de zeolitización directa ZD-01 (A) y ZD-02 (B).</i>	35
<i>Figura 3-5. Espectros de difracción de rayos X de los materiales producidos en los experimentos de zeolitización directa ZD-03 (D), ZD-04 (C), ZD-01 (B) y ZD-05 (A).</i>	36
<i>Figura 3-6. Espectros de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos en los experimentos de zeolitización directa ZD-06 (F), ZD-07 (E), ZD-08 (D), ZD-09 (C), ZD-10 (B) y ZD-01 (A).</i>	37
<i>Figura 3-7. Porcentaje de materia prima disuelta en función de la relación másica materia prima a hidróxido de sodio (NaOH).....</i>	39
<i>Figura 3-8. Espectro de difracción de rayos X del residuo sólido producido en la hidrólisis hidrotérmica alcalina de la materia prima bajo las condiciones del experimento SDS-03</i>	40
<i>Figura 3-9. Isotherma de adsorción (▲) - desorción (■) de nitrógeno para el residuo sólido producido en la hidrólisis de la materia prima bajo las condiciones del experimento SDS-03.</i>	41
<i>Figura 3-10. Espectro de difracción de rayos X para la sílice precipitada sintetizada a partir de la neutralización con ácido nítrico de silicato de sodio del experimento SDS-03.</i>	42
<i>Figura 3-11. Análisis termogravimétrico (TGA) de la sílice precipitada sintetizada a partir de la neutralización con ácido nítrico de silicato de sodio del experimento SDS-03.</i>	43

<i>Figura 3-12. Isotherma de adsorción (▲) - desorción (■) de nitrógeno de la sílice precipitada sintetizada a partir de la neutralización de silicato de sodio del experimento SDS-03 con ácido nítrico</i>	<i>44</i>
<i>Figura 3-13. Espectros de difracción de rayos X de los experimentos ZEF-01 (G), ZEF-02 (F), ZEF-03 (E), ZEF-04 (D), ZEF-05 (C), ZEF-06 (B) y ZEF-07 (A).....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 3-14. Micrografías de las zeolitas sintetizadas bajo las condiciones experimentales de los ensayos ZEF-01 (a), ZEF-02 (b), ZEF-03 (c), ZEF-04 (d), ZEF-05 (e) y ZEF-06 (f)</i>	<i>48</i>
<i>Figura 3-15. Isotherma de adsorción (▲)- desorción (■) de nitrógeno, para la zeolita Na- A sintetizada bajo las condiciones experimentales del ensayo ZEF-02.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 3-16. Isotherma de adsorción (▲)- desorción (■) de nitrógeno para la zeolita Na- P1 sintetizada bajo las condiciones experimentales del ensayo ZEF-07.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 3-17. Área BET vs relación de óxido de silicio a óxido de aluminio en el hidrogel precursor en la síntesis de zeolitas para los experimentos ZEF-01 a ZEF-07.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 3-18. Espectros de difracción de rayos X de los experimentos ZEF-12 (F), ZEF-08 (E), ZEF-09 (D), ZEF-10 (C), ZEF-11(B) y ZEF-19 (A).....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 3-19. Morfología obtenida mediante SEM de las zeolitas sintetizadas bajo las condiciones experimentales de los ensayos ZEF-012 (imagen a), ZEF-08 (imagen b), ZEF-09 (imagen c), ZEF-10 (imagen d), ZEF-11 (imagen e) y ZEF-19 (imagen f).....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 3-20. Área BET vs Temperatura de cristalización de las zeolitas sintetizadas bajo las condiciones experimentales de los ensayos ZEF-08, ZEF-09, ZEF-10, ZEF-11, ZEF-12 y ZEF-19.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 3-21. Espectros de difracción de rayos X de los experimentos ZEF-17 (F), ZEF-18 (E), ZEF-13 (D), ZEF-14 (C), ZEF-15 (B) ZEF-16 (A).....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 3-22. Área BET vs tiempo de cristalización de las zeolitas sintetizadas bajo las condiciones experimentales de los ensayos ZEF-13, ZEF-14, ZEF-15, ZEF-16, ZEF-17 y ZEF-18.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 3-23. Morfología obtenida mediante SEM de las zeolitas sintetizadas bajo las condiciones experimentales de los ensayos ZEF-17 (imagen a), ZEF-18 (imagen b), ZEF-13 (imagen c), ZEF-14 (imagen d), ZEF-15 (imagen e) y ZEF-16 (imagen f)</i>	<i>58</i>
<i>Figura 3-24. Porcentaje de remoción de Pb^{+2} vs tiempo de intercambio para concentración inicial de 23 ppm de nitrato de plomo.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 3-25. Porcentaje de remoción de Pb^{+2} vs tiempo de intercambio para concentración inicial de 47 ppm de nitrato de plomo.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura A-1. Diferentes formas de gel de sílice: a) hidrogel, b) xerogel de densidad regular, c) aerogel, d) xerogel de densidad intermedia</i>	<i>69</i>
<i>Figura A-2. Esquema de producción de gel de sílice.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura A-3. Isotherma de adsorción (▲), desorción (■) para el gel de sílice sintetizado bajo las condiciones del experimento SG-001.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura A-5. Curva de distribución de tamaño de poro para el experimento el gel de sílice sintetizado bajo las condiciones del experimento SG-001.....</i>	<i>76</i>

<i>Figura A-5. Isotherma de adsorción (▲)- desorción (■) para el gel de sílice sintetizado bajo las condiciones del experimento GS-002.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura A-6. Curva de distribución de tamaño de poro para el experimento el gel de sílice sintetizado bajo las condiciones del experimento SG-001.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura A-7. Isotherma de adsorción (▲) - desorción (■) para el gel de sílice sintetizado bajo las condiciones del experimento SG-008.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura A-8. Curva de distribución de tamaño de poro para el experimento el gel de sílice sintetizado bajo las condiciones del experimento SG-008.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura A-9. Área superficial vs. Módulo del silicato de sodio, para diferentes ácidos: ácido sulfúrico (◆), ácido clorhídrico (■), ácido nítrico (▲).....</i>	<i>79</i>
<i>Figura A-10. Curva normalizada de neutralización de los silicatos de sodio para experimentos SG-001 (◆), SG-002 (■), SG-003(▲).....</i>	<i>81</i>
<i>Figura A-11. Curva normalizada de neutralización de silicato de sodio para experimentos SG-004 (marcador de rombos), SG-005 (▲), SG-006 (▲).....</i>	<i>81</i>
<i>Figura A-12. Curva normalizada de neutralización de silicato de sodio para experimentos SG-010 (◆), SG-011 (▲), SG-012 (▲).....</i>	<i>82</i>
<i>Figura A-13. patrón de difracción de rayos X para experimento SG-002 (espectro curvo) y patrón de sulfato de sodio (espectro plano).....</i>	<i>83</i>
<i>Figura A-14. Patrón de difracción de rayos X para experimento SG-002 (curva con picos) superpuesto al Patrón de difracción del gel de sílice para cromatografía marca Merck (curva suave).....</i>	<i>83</i>

Lista de tablas

	Pág.
<i>Tabla 2-1. Matriz experimental para la evaluación del efecto de los factores en la síntesis de zeolitas mediante la transformación hidrotérmica alcalina directa de la materia prima.</i>	24
<i>Tabla 2-2. Matriz experimental de la síntesis de silicato de sodio con diferentes relaciones materia prima/ hidróxido de sodio.</i>	25
<i>Tabla 2-3. Matriz experimental empleada para la evaluación del efecto que sobre el tipo de zeolita sintetizada tienen los factores relación másica donador de silicatos a donador de aluminatos, temperatura y tiempo de cristalización del hidrogel precursor</i>	29
<i>Tabla 2-4. Matriz experimental establecida para la remoción de plomo de soluciones sintéticas acuosas, utilizando como agente de remoción zeolita del experimento ZEF-10</i>	30
<i>Tabla 3-1. Composición porcentual de la materia prima determinada mediante fluorescencia de rayos X.</i>	32
<i>Tabla 3-2. Composición porcentual de la pseudoboehmita determinada mediante fluorescencia de rayos X.</i>	33
<i>Tabla 3-3. Composición de la sílice precipitada sintetizada a partir de la neutralización de silicato de sodio del experimento SDS-03 con ácido nítrico.</i>	45
<i>Tabla 3-4. Composición cuantitativa de los materiales sintetizados bajo las condiciones experimentales ZEF-02, ZEF-03, ZEF-05 y ZEF-07.</i>	47
<i>Tabla A-1. Matriz experimental para síntesis de gel de sílice.</i>	74

Introducción

La actividad minera en la ciudad de Bogotá y sus alrededores ha sido la fuente de un problema que repercute a los sectores económicos, políticos, sociales y ambientales. El problema se aborda, principalmente, desde la perspectiva ambiental y el consecuente impacto que presenta sobre la población vecina a la actividad minera. En Bogotá la minería está marcada por su desarrollo mayoritariamente ilegal; un estimativo presenta alrededor de 180 canteras en funcionamiento, de las cuales solo 12 tienen licencia minera, lo que obstaculiza el control de la disposición de residuos generados por esta actividad.

Adicional al problema enmarcado por el difícil control en la disposición de residuos, se suma la contaminación con material particulado de las aguas de los ríos cercanos a esas industrias. El material particulado altera el funcionamiento adecuado de los sistemas acuíferos propios de los cauces localizados en estas zonas.

La empresa Agregados Cantarrana SAS es una organización del sector minero en Bogotá, que cuenta con licencia vigente de funcionamiento. La actividad industrial de Agregados Cantarrana produce un subproducto sólido constituido por material pétreo, el cual no puede emplearse en el sector de la construcción debido a que su distribución de

Introducción

tamaño de partícula es inferior a los especificados por las normas técnicas. La disposición final de este subproducto, consistente en la acumulación a cielo abierto del material, ha generado problemas tanto de orden ambiental, materializados en la contaminación del aire y de las aguas con material microparticulado, como económico, relacionados con los costos del manejo mecánico de los sólidos y la ocupación de suelos.

Con el fin de mitigar la problemática derivada del manejo y la acumulación de los residuos sólidos, Cantarrana, el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional y COLCIENCIAS desarrollaron un proyecto de investigación enfocado en la conversión de los sólidos hacia productos con valor agregado tales como gel de sílice y zeolitas. El interés en estos productos fue motivado por la composición característica de los residuos sólidos en la que predominan los óxidos de silíceo. De los dos productos comentados, la conversión hacia zeolitas fue el objetivo central del trabajo reportada en este documento.

Las zeolitas son aluminosilicatos microporosos hidratados cristalinos que presentan áreas superficiales elevadas y capacidad de intercambio catiónico; estas propiedades en conjunto con la química superficial del material le otorgan a las zeolitas numerosas aplicaciones industriales como catalizadores y soportes para catalizadores, tamices moleculares, tratamiento de aguas, etc. Las zeolitas son generalmente producidas a partir de precursores de óxidos de silicio y óxidos de aluminio solubles bajo condiciones básicas y temperaturas y presiones moderadas.

Con el fin de diversificar el uso de materias primas en la síntesis de zeolitas hacia materiales residuales de bajo costo, comparados con los usados usualmente y caracterizados por su alta pureza y por ende alto costo, se he efectuado investigación intensiva sobre la conversión de residuos sólidos hacia zeolitas comerciales. Estas investigaciones también persiguen el objetivo de remediar el problema ambiental generado por la disposición de los residuos sólidos producidos. Las investigaciones se han enfocado, principalmente, en la conversión de los residuos sólidos producidos por los procesos de generación térmica de potencia debido a que estos sólidos presentan

composiciones predominantes de óxido de silicio amorfos, los cuales son altamente solubles en medios acuosos alcalinos.

En el contexto colombiano, la investigación sobre procesos de conversión de residuos sólidos hacia zeolitas es limitada, esto ofrece alternativas de investigación reales sustentadas en la intención última de mitigar el impacto ambiental producido por la disposición inadecuada de materiales sólidos sin valor comercial alguno.

La presente investigación está enfocada en la transformación de residuos mineros en zeolitas aptas para la aplicación en el tratamiento de aguas industriales mediante la remoción de metales pesados por intercambio catiónico. A diferencia de las cenizas volantes, los sólidos residuales mineros están caracterizados por la presencia de óxidos de silicio altamente cristalinos y por ende estables a procesos de transformación físico-químicos convencionales efectuados bajo condiciones moderadas de temperatura y presión.

La zeolitización del sólido está integrada por un proceso de activación del óxido de silicio contenido en el material y la posterior conversión del material activado en diferentes tipos de zeolitas obtenidas de acuerdo con la variación de parámetros de síntesis tales como relación entre donores de silicio y aluminio, temperatura y tiempo de conversión. Finalmente para una las zeolitas sintetizadas se evaluó la capacidad de remoción de plomo en soluciones acuosas sintéticas.

1. Marco teórico

1.1 Silicato de sodio

El silicato de Sodio, también conocido como 'vidrio soluble', es un compuesto químico inorgánico producido a partir de la combinación, en diferentes proporciones, de arenas de sílice de alta pureza (SiO_2) y carbonato de sodio (Na_2CO_3). El término silicato de sodio no se refiere a un compuesto en particular con proporciones atómicas definidas sino a un grupo de compuestos de óxido de silicio y óxido de sodio en proporciones especificadas. La fórmula general para los silicatos de sodio, potasio y litio es.



Donde M puede ser Na^+ , K^+ o Li^+ y m simboliza la relación molar (R_M) que representa el número de moles de óxido de sílice (SiO_2) por mol de óxido metálico (M_2O); sin embargo, la relación también puede expresarse en base másica. Debido a que los pesos moleculares del Na_2O (62) y del SiO_2 (60) son similares, la diferencia entre las relaciones másica y molar para el silicato de sodio es muy baja.

1.1.1 Definiciones

Los silicatos de álcali se especifican de acuerdo con las siguientes características.

- *Fuente del álcali*: Sodio, potasio, litio.
- *Relación $\text{SiO}_2/M_2\text{O}$* : usualmente reportada en peso y llamada módulo R_w ; sin embargo, también existe la relación molar R_m . Algunas propiedades del silicato como densidad, viscosidad y el punto de fusión pueden relacionarse con el módulo del material. Las siguientes son relaciones entre R_w y R_m : $R_m=1.032R_w$ para el silicato de sodio y $R_m=1.568R_w$, para el silicato de potasio^[1].

- *Contenido de agua:* esta es la cantidad de agua retenida en los cristales del silicato; el metasilicato de sodio puede estar en cristales anhidros, como también puede ser pentahidratado o nonahidratado. En el caso de soluciones, el contenido de agua es la cantidad de agua que hay en la solución, ésta junto con la relación SiO_2/M_2O , determina algunas propiedades del material^[1].

Los silicatos a nivel industrial pueden dividirse en silicatos solubles y silicatos cristalinos. Las soluciones de silicatos solubles son comúnmente mencionadas como vidrio soluble, su relación silicio-álcali (SiO_2/M_2O) en mol está entre 1.5-4 regularmente, sin embargo, puede variar desde 0.4 hasta 4; este tipo de soluciones puede prepararse mediante la disolución de cristales de silicato soluble en agua o a través de la digestión alcalina de arenas ricas en óxidos de silicio con soluciones acuosas de hidróxido de sodio. Los silicatos cristalinos se producen también, con diferentes relaciones M_2O/SiO_2 , teniendo relaciones de 0.5 para ortosilicatos, 1 para metasilicatos y 2 para disilicatos.

1.1.2 Estructuras

Las estructuras de los silicatos sólidos y en solución acuosa han sido investigadas mediante técnicas como absorción potenciométrica, derivación química, cromatografía, espectroscopía Raman e Infrarroja y resonancia magnética nuclear entre otras.

Los silicatos sintéticos así como la sílice están compuestos por polímeros y oligómeros conformados por unidades tetraédricas SiO_4^{4-} denominadas ortosilicato. En estas unidades el átomo de silicio ocupa la posición central del tetraedro y los oxígenos se ubican en los vértices. Estas unidades monoméricas se asocian a través de los oxígenos de los vértices, formando estructuras complejas. Los alrededores de cada átomo de silicio son identificados en la literatura como Q^n , donde el valor de n determina la cantidad de átomos de silicio vecinos a un átomo de silicio dado. Si estas estructuras monoméricas se enlazaran por sus vértices con unidades idénticas, el resultado sería una estructura rígida similar a la estructura del cuarzo $(SiO_2)_n$, sin embargo, esto no sucede y se encuentra en acuerdo con las reglas de Pauling; estas unidades en vez de formar estructuras densas como el cuarzo, se unen formando estructuras menos densas y durante este proceso se generan vacancias en la estructura formada, en estas

vacancias los iones Na^+ y O^{2-} rompen los enlaces siloxano (Si-O-Si), formando iones SiO^- [1, 2]

1.1.3 Soluciones

Las soluciones de silicato de sodio con módulos superiores a 1.5 son viscosas e incoloras; la viscosidad de las soluciones de silicato aumenta conforme aumenta la concentración de dichas soluciones. El aumento excesivo de la concentración genera un aumento excesivo de la viscosidad introduciendo problemas de estabilidad en las soluciones y haciéndolas inútiles a nivel industrial.

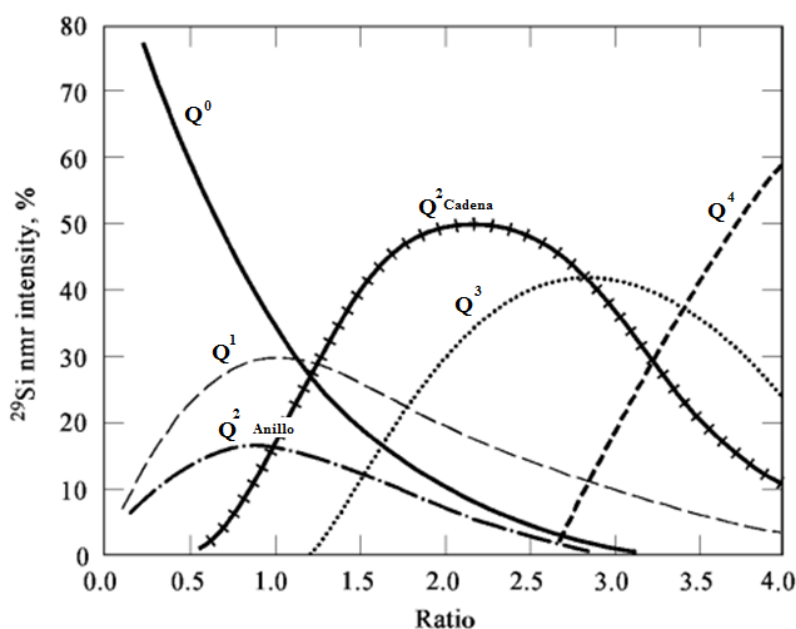
Las soluciones de silicatos contienen, además de los iones Na^+ , OH^- y ortosilicato, varios tipos de ion polisilicato, lineales y ramificados, producidos por la polimerización de los monómeros ortosilicato; el grado de polimerización aumenta con el incremento de la concentración de la solución. La espectroscopia de resonancia magnética nuclear permite identificar oligómeros en soluciones diluidas, sin embargo, en soluciones concentradas, los espectros solo permiten observar las especies de tipo Q^n [1, 2, 3].

Las estructuras con base en silicio presentes en soluciones de silicato de sodio 3 molar con módulos entre 0,3 y 3 han sido estudiadas mediante espectroscopía Raman. Los resultados muestran que existe un equilibrio entre los monómeros $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, $\text{SiO}(\text{OH})_2^{-2}$ y los aniones poliméricos, no obstante, para pH elevados los monómeros y dímeros presentes en las soluciones polimerizan formando aniones cíclicos; esta producción de aniones y los tiempo de envejecimiento hace que la distribuciones de estas estructuras de silicio en las disoluciones de silicato de sodio cambien. Con el fin de determinar las especies de silicio contenidos en las disoluciones de silicato de sodio, éstas últimas se han estudiado mediante resonancia magnética nuclear ^{29}Si , mostrando las especies presentes en la disolución son función del módulo del silicato, la figura 1-1 ilustra algunos resultados obtenidos de este tipo de estudios [1].

La adición de ácidos o sales ácidas libera sílice, siendo ésta la base para la síntesis de sílices precipitadas, gel de sílice y sílice en sol; la preparación de una u otra forma de la sílice depende de diversas variables, como la temperatura y la concentración de la solución y el pH entre otros. También es posible la formación de zeolitas a partir de soluciones de silicato, mediante la adición de algún precursor de aluminio. La mezcla de silicatos con cloruro de sodio, o con nitrato de sodio produce precipitados con algún

contenido de sílice. Aunque el silicato de sodio es incompatible con algunos compuestos orgánicos, existen algunos compuestos de este tipo con los cuales forma fases estables, estas clases de sistemas tienen aplicación en la industria de fundición y el tratamiento de suelos [2].

Figura 1-1 . Distribución de centros de silicio en silicatos solubles a partir de mediciones con resonancia nuclear magnética [1].



1.1.4 Materias primas y producción

La materia prima de mayor uso para la obtención de silicatos son las arenas de cuarzo, con tamaño de partículas entre 0.1 y 0.5 mm. Materiales tales como arcillas, óxidos metálicos y residuos de materia orgánica son retirados de las arenas antes del procesamiento. Carbonatos e hidróxidos son los donores del óxido del álcali, aunque en algunas ocasiones se utiliza como fuente del álcali, sulfatos. La calidad de las materias primas está íntimamente ligada con la calidad del silicato de sodio que se obtiene luego del proceso de producción.

Una ruta de síntesis alterna es la hidrotérmica, la cual consiste en el mezclado en autoclaves de arenas de sílice con soluciones acuosas de hidróxido de sodio (entre el

10% y 50% en peso), la temperatura de trabajo oscila entre 120°C y 190°C, bajo presiones entre 3 atm y 19 atm. A partir de este proceso se obtienen soluciones de silicato de sodio con concentraciones alrededor de 48% p/p.

Los procesos de producción discontinuos permiten la variación de condiciones en la operación y usualmente son utilizados en plantas pequeñas con capacidades menores a 20 ton/día, por tanto la instalación de equipos adicionales hace económicamente inviables estas plantas.

Los productos específicos que componen la familia de los silicatos solubles se definen usualmente en términos de la relación presente entre el óxido de silicio (SiO_2) y el óxido de sodio (Na_2O), además de otras características tales como: concentración (porcentaje de sólidos), densidad y viscosidad. El amplio rango de propiedades físicas y químicas de los silicatos se debe a la amplia gama de posibles composiciones que estos pueden tener.

1.2 Sílice precipitada

1.2.1 Producción

El proceso de síntesis de sílice precipitada utiliza las mismas materias primas que el proceso de síntesis de gel de sílice, aunque el pH en el cual se llevan a cabo las reacciones de síntesis de estos dos materiales es diferente; mientras en el proceso de producción de gel de sílice la polimerización de los grupos SiO^-4 se lleva a cabo en medio ácido, en el proceso de producción de sílice precipitada la formación de micelas se lleva a cabo en medio básico; para fines prácticos la síntesis de sílice precipitada se realiza mediante la neutralización de soluciones de silicato de sodio con soluciones de ácidos inorgánicos fuertes como ácido nítrico, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, mientras que la síntesis de sílice precipitada se lleva a cabo mediante la neutralización del ácido con el silicato de sodio.

1.2.2 Propiedades

Las propiedades físicas y químicas de la sílice precipitada que se obtiene bajo el proceso de producción antes descrito, dependen de variables de procesos de síntesis como la

temperatura, el pH, el tiempo de síntesis, la calidad de las materias primas y la velocidad e intensidad de agitación.

▪ **Propiedades físicas**

La sílice precipitada consiste en partículas esféricas agregadas en una red tridimensional que se unen para formar grandes aglomerados. Los tamaños de las partículas de la sílice precipitada varían desde 5 hasta 50 nm de diámetro, los agregados tridimensionales pueden tener 500 nm y la unión de estos agregados puede alcanzar los 100 μm . Esta propiedad es relevante en aplicaciones como aditivo, en pinturas y películas plásticas.

El área superficial y el volumen de poro de la sílice precipitada, generalmente se determina con el método BET de adsorción de nitrógeno. Este material presenta un amplio intervalo de área superficial, que puede variar desde 25 hasta 800 m^2/g , dependiendo de los procesos de manufactura ^[2]. La sílice precipitada presenta micro y meso porosidad debido a la estructura de partículas agregadas, esta propiedad le confiere importancia en aplicaciones de adsorción.

La densidad aparente de sílice precipitada varía entre 50 y 500 kg/m^3 . La pérdida de humedad está entre el 2 y 15 % ^[2].

▪ **Propiedades químicas**

La superficie de la sílice precipitada presenta dos grupos funcionales: el grupo silanol (Si-OH), de carácter hidrofílico, y el grupo siloxano (Si-O-Si), de carácter hidrófobo. Estos grupos son determinantes en la aplicación de la sílice precipitada; el grupo silanol es hidrofílico y tiene algo de reactividad, mientras que el grupo siloxano es químicamente inerte. Para algunas aplicaciones la superficie de estos materiales debe modificarse, dichas modificaciones pueden ser por ejemplo eliminando los grupos silanol, mediante reacciones químicas o por calcinación del material.

1.2.3 Usos

La sílice precipitada presenta diferentes aplicaciones industriales, siendo uno de los más importantes el uso como aditivo para cauchos en la industria de llantas para vehículos, también se utiliza como agente de control reológico en pastas dentales, al igual que como aditivo en la industria del papel para mejorar la adsorción de tinta. Otras industrias

en la cual es frecuente el uso de sílice precipitada dentro los procesos de producción son: la industria cervecera para la purificación y estabilización de la cerveza y en la industria de la pintura para matear pinturas y barnices^[2].

1.3 Zeolitas

Las zeolitas son materiales porosos que contienen óxido de aluminio, óxido de silicio, agua y cationes de diferente naturaleza (orgánicos e inorgánicos) dentro de su estructura; estos materiales tienen propiedades como elevada porosidad, grandes áreas superficiales, resistencia química y térmica entre otras, que los hacen atractivos en diferentes industrias.

En el mundo el mayor productor de este tipo de material es China; entre los años 2011 y 2012 produjo aproximadamente el 66% de las zeolitas en el mundo. En Colombia, compañías como Ecopetrol están aumentando la demanda de este tipo de material, con el fin de realizar cambios en los procesos, haciendo de las zeolitas un potencial comercial. Se estima que en el 2001 Colombia importó cerca de 16 toneladas de zeolitas, y entre los años 2002 y 2005 alrededor de 10.000 toneladas. A pesar que pueden existir yacimientos de zeolitas naturales en Colombia, los cuales la harían autosuficiente en la demanda, el país importa el 100% de la zeolita que requiere^[4].

1.3.1 Química de las zeolitas

La unidad o bloque primario de la estructura de las zeolitas es el tetraedro (SiO_4^{4-}) formado por un átomo de silicio central y 4 átomos de oxígeno ubicados en los vértices; los bloques unitarios se interconectan a través de los oxígenos, formando unidades secundarias con formas geométricas diferentes. Estas unidades secundarias se conectan formando poliedros con diferentes geometrías, y finalmente diferentes tipos de poliedros se interconectan formando las diferentes estructuras cristalinas de las zeolitas. La estructura compleja de las zeolitas se debe a la diversidad de alternativas de asociación entre tetraedros que comparten los oxígenos ubicados en los vértices, así como las diferentes alternativas de combinación, tanto de los bloques secundarios como de los poliedros.

La sustitución isomórfica de átomos de silicio por átomos de aluminio en algunas de las unidades tetraédricas de las zeolitas introduce carga eléctrica negativa neta en la

estructura del material. La carga negativa en el esqueleto de la zeolita es compensada mediante la incorporación no estructural en el volumen microporoso del material de cationes como Na^+ , K^+ y Ca^{2+} , pero la estructura de la zeolita es independiente del catión que compensa la carga.

La figura 1-2 muestra diferentes unidades secundarias formadas durante la síntesis de zeolitas, diferentes poliedros formados por las unidades secundarias y diferentes estructuras de zeolitas formadas a partir de la combinación de varios poliedros. La figura 1-3 muestra la formación de tres tipos diferentes de zeolitas, evidenciando la diversidad de alternativas que existen para la conexión de las diferentes unidades constitutivas generadas durante la síntesis de zeolitas.

Figura 1-2. Diferentes estructuras formadas durante la síntesis de zeolitas, desde bloques unitarios, pasando por bloques secundarios, poliedros hasta la formación de zeolitas, por la combinación de diferentes estructuras poliédricas^[5].

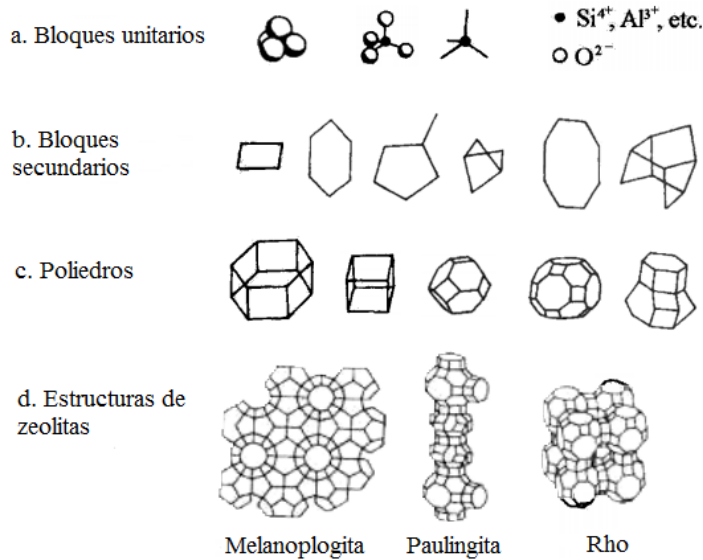
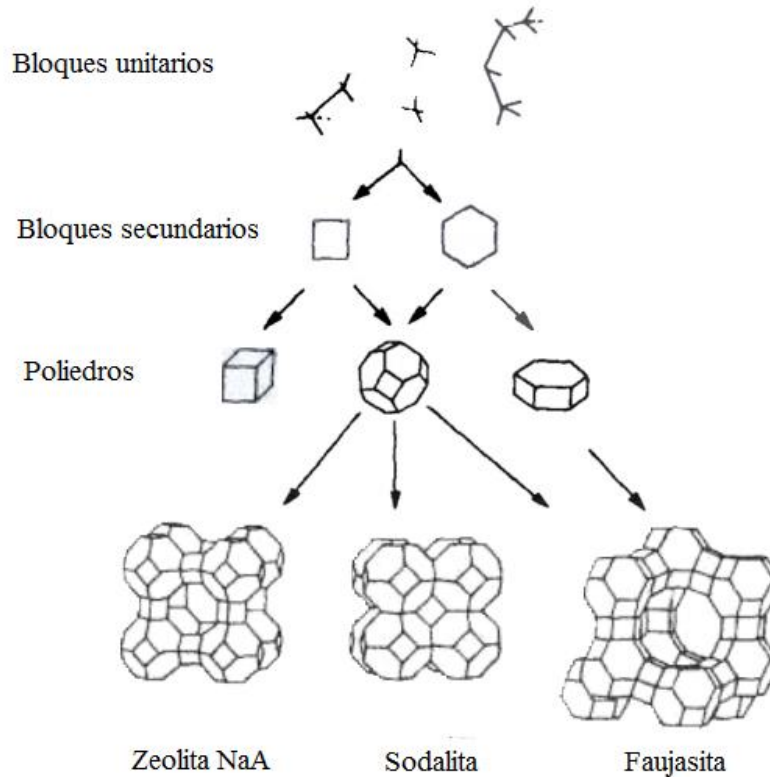


Figura 1-3. Mecanismo de formación de tres zeolitas diferentes, mediante las diferentes posibilidades de combinación de los bloques unitarios, secundarios y los poliedros^[5].



1.3.2 Síntesis de zeolitas

Las zeolitas se sintetizan generalmente mediante la cristalización de un hidrogel precursor de aluminosilicatos obtenido a partir de la mezcla bajo condiciones alcalinas de disoluciones que contienen aluminatos con disoluciones que contienen silicatos. El hidrogel se envejece bajo diferentes condiciones de temperatura y tiempo de maduración, y finalmente se lleva a temperaturas superiores a 80 °C para la condensación de los materiales tipo zeolita. No obstante, este proceso de síntesis no es tan trivial, puesto que durante la condensación de estos materiales, factores como cambio de solubilidad de los compuestos en reacción, desplazamiento de las reacciones de equilibrio y complejos procesos de cristalización hacen del proceso de síntesis de zeolitas un asunto complicado^[6].

La complejidad de la síntesis de las zeolitas está determinada por el número considerable de variables que intervienen en el proceso tales como la temperatura, la alcalinidad, la composición química los reactivos, los tiempos de envejecimiento entre otros. La manipulación de este tipo de variables hizo posible la obtención de zeolitas que no tienen contraparte natural, e hizo posible la modificación de la características finales de los productos con el fin que estos fueran útiles en diversos proceso como en catálisis o el tratamiento de aguas residuales y suelos.

Varias teorías sobre el mecanismo de formación de la zeolita una vez iniciado el proceso de zeolitización luego de la mezcla de las soluciones que contienen los silicatos y los aluminatos se han presentado, pero existen dos teorías que tienen mayor aceptación. La primera teoría, menciona la formación de especies hidratadas luego de la mezcla de las disoluciones de los precursores, estas especies hidratadas se reorganizan, ordenan y después la zeolita se cristaliza, este mecanismo es llamado “solution-mediated transport” representado esquemáticamente en la figura 1-4; el segundo mecanismo menciona la formación de un gel amorfo luego de la mezcla de las disoluciones que contiene los precursores de aluminio y silicio, en este gel los componentes de la zeolita están en desorden, y en la etapa de cristalización los componentes alimentados desde el gel se organizan y posteriormente generan la cristalización de la zeolita.

En las secciones siguientes se discuten algunas de las variables que afecta el proceso de zeolitización de manera directa.

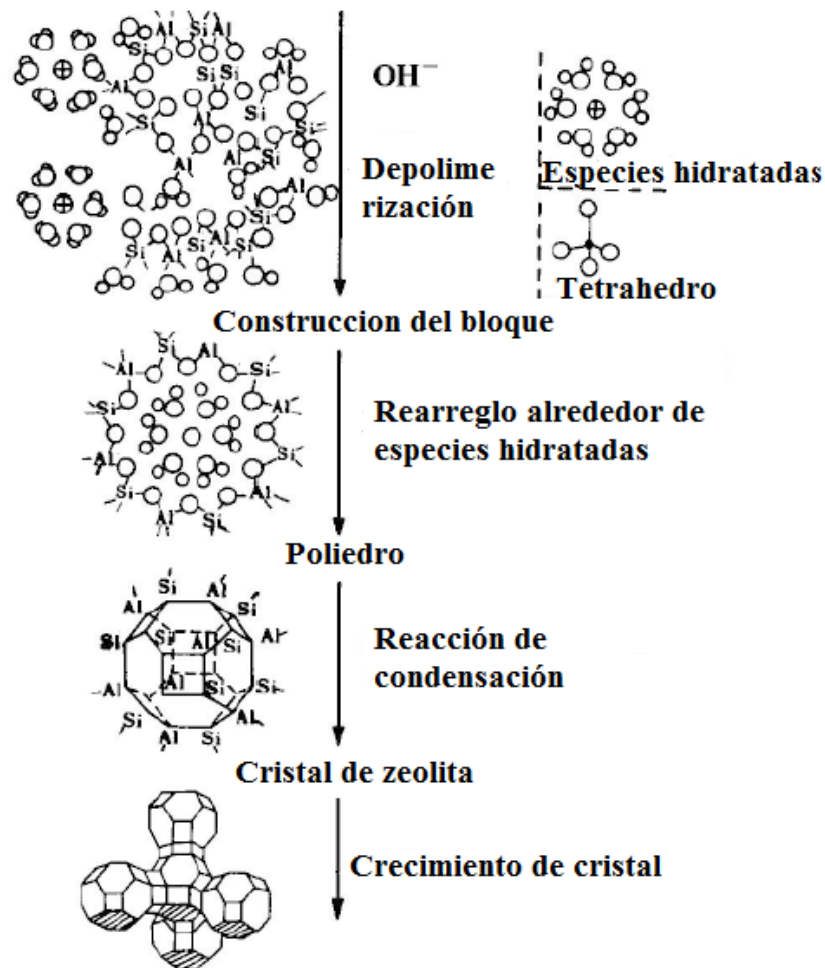
- **Composición Molar**

La composición molar del gel precursor en la síntesis de zeolitas, representado generalmente como relaciones entre los diversos óxidos que se mezclan para iniciar el proceso de cristalización, desempeña un rol importante en la síntesis de zeolitas, puesto que esta variable influye principalmente en la morfología del material obtenido en el proceso de zeolitización.

La alcalinidad por ejemplo descrita por la relación H_2O/Na_2O , presenta un efecto apreciable en la cristalinidad de la zeolita sintetizada. El estudio de esta variable, mostró que a baja alcalinidad ($H_2O/Na_2O = 50$) no se presenta formación de zeolita, tan solo la producción de bayerita; la disminución de la relación de alcalinidad ($H_2O/Na_2O = 40, 30$)

llevó a la síntesis de zeolita Na-A, con una morfología muy definida; una disminución adicional de esta relación conlleva a la transición de la fase sintetizada de zeolita Na-A a zeolita Na-X^[7].

Figura 1-4. Ilustración de la formación de una zeolita durante el proceso de síntesis mediante el mecanismo denominado "solution-mediated transport"^[5].



La alcalinidad por ejemplo descrita por la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, presenta un efecto apreciable en la cristalinidad de la zeolita sintetizada. El estudio de esta variable mostró que a baja alcalinidad ($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 50$) no se presenta formación de zeolita, tan solo la producción de bayerita. La disminución de la relación de alcalinidad ($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40, 30$) llevó a la síntesis de zeolita Na-A, con una morfología muy definida; una disminución

adicional de esta relación conlleva a la transición de la fase sintetizada de zeolita Na-A a zeolita Na-X^[7].

La relación másica entre la fuente de silicio y de aluminio en la composición del gel precursor del proceso de síntesis de zeolitas representada como la relación entre óxidos de los dos elementos ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) es una relación muy influyente en los procesos de zeolitización. Investigaciones llevadas a cabo sobre el efecto aislado que tiene esta relación sobre la morfología final del material sintetizado mostraron que cuando esta relación está entre un rango de 4-4.3, la morfología del material no corresponde a ningún material tipo zeolita, mientras que cuando dicha relación disminuye y se establece en un rango entre 1.5-3.5 existe una producción de zeolita tipo Na-X con una morfología definida; con una disminución aún mayor de esta relación tomando valores entre 0.5-1, zeolitas como la Na-A y Na-P aparecen como fases estables junto con la zeolita Na-X^[8]. Otras investigaciones realizadas sobre el efecto de esta relación en la síntesis de zeolita tipo Na-A revelaron que cambios pequeños de la relación en el gel precursor tenían un gran impacto sobre la morfología de la zeolita tipo Na-A sintetizada, cambiando la morfología de la zeolita de cubos regulares bien definidos a cubos con aristas y vértices redondeados^{[9][10]}.

La evaluación de cada uno de los efectos que tienen estas relaciones en la composición del gel precursor sobre el proceso de zeolitización es una tarea ardua; no obstante, la literatura ofrece tendencias marcadas sobre el efecto de estas relaciones en los procesos de zeolitización; así por ejemplo la relación másica entre el precursor de silicio y el precursor de aluminio en el gel previo a la síntesis de zeolitas tiene una marcada influencia en la morfología y composición de la zeolita obtenida, las relaciones de agua a precursores de silicio y aluminio en el gel inicial afecta la cinética de cristalización de las zeolitas durante el proceso de zeolitización y la relación de alcalinidad influencia la distribución del catión estabilizante de la estructura así como la zeolita que se sintetiza^[5].

Tiempo de envejecimiento del gel precursor en el proceso de zeolitización.

El tiempo de envejecimiento del gel precursor del proceso de zeolitización es importante en la síntesis de este tipo de materiales. El gel formado luego de la mezcla de las especies que intervienen en los procesos de zeolitización presentan un periodo de envejecimiento caracterizado por la evolución de un material amorfo hacia un material cristalino, esta evolución determina algunas características del proceso como la cinética de nucleación, el tiempo de inducción y determina también características de los material sintetizados al final del proceso tales como morfología y el tamaño de los cristales.

La morfología y el tamaño de los cristales de zeolita posterior a la síntesis han sido los impactos más estudiados que ejerce tiempo de envejecimiento sobre el proceso de zeolitización ^[11]. Algunas investigaciones sugieren que existe una relación lineal entre el tiempo de envejecimiento del gel precursor del proceso de zeolitización y la cantidad de cristales de zeolita Na-X formados sobre la cantidad de cristales de zeolita Na-A producidos durante este envejecimiento ^[12]. Aunque el mayor interés en las investigaciones del tiempo de envejecimiento del gel precursor de la zeolita está encaminado al efecto que esta variable tiene sobre el tamaño de los cristales producidos luego del culminado el proceso de síntesis de las zeolitas, puesto que varias investigaciones se centraron en los tiempo de envejecimiento del gel para la producción de micro-cristales de zeolita, especialmente para zeolitas que tienen relaciones de óxido de silicio a óxido de aluminio ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) altas ^[8, 13].

No obstante algunas investigaciones se efectuaron sobre la influencia que ejerce la etapa de envejecimiento del gel sobre características del proceso de zeolitización como la cinética de nucleación y los procesos de síntesis. La espectroscopia Raman y algunos análisis termogravimétricos han demostrado que en el momento de la formación del gel luego de mezclar las disoluciones que contiene los precursores de aluminio y silicio conservan su naturaleza química de los momentos antes del mezclado, solo en el transcurso del proceso de envejecimiento esta naturaleza química se pierde y los precursores se transforman en aluminosilicatos que son los verdaderos precursores de la zeolita. Los licores madres de la formación del gel también han sido estudiados, éstos estudios revelan que los licores madres y el gel precursor se encuentran en equilibrio

químico, éste tiene una implicación fuerte en la etapa de cristalización de las zeolitas y provee importancia a la selección de las materia primas para la generación del gel precursor^[5].

- **Contenido de agua en los proceso de zeolitización.**

El agua tiene varias funciones en el proceso de zeolitización tales como solvente para los precursores para la formación del gel precursor, como medio transporte para las especies precursoras en solución, como medio que propicia la cristalización y en procesos de zeolitización donde se encuentran grandes cantidades de aluminio además sirve como agente estabilizador de los complejos formados durante la síntesis de la zeolita, no obstante algunas investigaciones muestran que el exceso de agua durante el proceso de síntesis de zeolitas tiene una consecuencia adversa sobre el tamaño de cristal de la zeolita obtenida y adicionalmente muestra un efecto benéfico para la producción de material amorfo^[14, 15]. Estas consecuencias convierte la cantidad de agua presente durante la síntesis de la zeolita en una variable de control importante.

- **Tiempo y temperatura de cristalización el proceso de zeolitización.**

El tiempo y la temperatura de cristalización en el proceso de zeolitización tiene implicaciones directas sobre la morfología del material, sin embargo, las variables afectan a diferentes niveles^[15].

El tiempo afecta el proceso de zeolitización a nivel cinético dado que el proceso de zeolitización empieza con la formación de un gel precursor por la mezcla de soluciones de óxidos de aluminio y óxido de silicio, este gel necesita un tiempo para evolucionar de una estructura amorfa hasta convertirse en un material cristalino, durante este tiempo se genera el punto de inducción que es el momento en el cual los primeros cristales de zeolita se forman marcando así el inicio de la cristalización, debido al complejo comportamiento del proceso de cristalización, éste necesita de un tiempo para completar la transformación de gel hasta el material cristalino así por ejemplo algunas investigaciones señalan que debe existir un tiempo mínimo para que el material amorfo del gel precursor se convierta en zeolita. El tiempo también está ligado con la fase formada luego de finalizado el proceso de zeolitización; bajo tiempos prolongados las

estructura cristalina que prevalece luego de finalizado el proceso de zeolitización puede cambiar, esto de acuerdo con la regla de Ostwald ^[15, 16, 17, 18, 19].

La temperatura afecta el proceso de zeolitización a nivel termodinámico más que cinético. El efecto de esta variables está ligado a la cantidad de agua que estabiliza la estructura cristalina formada durante el proceso de zeolitización, en cuanto mayor es la temperatura menor es la cantidad de agua disponible para la estabilización de la estructura, este efecto hace que temperaturas de cristalización elevadas se obtengan materiales más densos; el anterior efecto sugiere 623 K como una temperatura límite a la cual el proceso de zeolitización no se da aunque se han sintetizado zeolitas a temperaturas superiores. Algunas investigaciones que giran en torno a esta variable como objeto de estudio muestran que bajo composiciones del gel precursor y tiempos de envejecimiento y cristalización fijos, a temperaturas inferiores a 60 °C en proceso hidrotérmicos no se obtiene zeolita como producto, a temperaturas de 90 °C zeolita tipo Na-X es obtenida, y a 120 °C zeolita tipo hidroxisodalita fueron obtenidas; otros estudios independientes mostraron obtención de zeolitas tipo analcima y cancrinita para temperaturas de cristalización superiores a 150 °C ^[16, 19].

• Alcalinidad

La producción de zeolitas se lleva a cabo a bajo condiciones básicas ya que esta condición favorece la presencia de las especies iónicas de los precursores silicio y aluminio durante la síntesis, no obstante el pH puede cambiar durante el proceso de síntesis, por la inclusión de materiales orgánicos como templates, o incluso por la temperatura y el tiempo del proceso de síntesis.

Esta variable afecta el proceso de síntesis en toda la extensión, ésta afecta el tamaño del cristal de la zeolita luego de la síntesis, la cinética del proceso de cristalización, la concentración de las especies en las disoluciones de los precursores del gel, la supersaturación del gel precursor de la zeolita entre otros factores, adicionalmente la alcalinidad está directamente relacionada con la concentración del ion OH⁻ que tiene la función de agente mineralizante, de esta manera un aumento en la alcalinidad puede ser benéfica para el proceso, puesto que puede disminuir los tiempos de inducción y aumentar las ratas de cristalización, aunque también puede tener un efecto adverso como el discutido en la sección de composición del gel precursor ^[7, 20, 21].

• **Template**

Los agentes direccionadores de estructura o templates son moléculas orgánicas o inorgánicas que sirven como plantilla para el crecimiento de cristales de zeolitas. Estas moléculas llenan los espacios vacíos de las zeolitas generando un crecimiento orientado hacia la forma de la molécula, estas moléculas pueden generar “ordenamiento” en 3 dimensiones.

Los templates contribuyen en la formación de la zeolita principalmente afectando la formación del gel y la nucleación de la zeolita y disminuyendo el potencial de los poliedros con la inclusión de esta nueva molécula. Además estabiliza la estructura a través de nuevas interacciones como puentes de hidrógeno y fuerzas de dispersión, entre otras; esta estabilización lleva consigo otro efecto y es la alteración de las relaciones entre óxidos en el material sintetizado ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Las moléculas usadas generalmente como “template” son principalmente cationes de tetrametil-alcalis (TMA+, TEA+, TPA+ etc.), dialquil o trialquil aminas.

El uso de estas moléculas es muy extenso y variado, ya que la posibilidad de direccionar el crecimiento de la zeolita, también permite manipular y transformar propiedades, especialmente la porosidad del material sintetizado^[22].

2.Desarrollo experimental

La conversión del residuo sólido rico en óxidos de silicio, proveniente de la empresa cantarrana, hacia zeolitas se investigó empleando métodos diferentes de conversión físico-química. El primero proceso empleado se basó en la conversión directa del residuo mediante el tratamiento hidrotérmico alcalino del sólido. El segundo proceso involucró la conversión indirecta a través de la síntesis previa de silicatos de sodio y posterior precipitación de la sílice; esta sílice fue la especie donora del silicio en el hidrogel precursor de las estructuras de los materiales zeolíticos obtenidos. La última parte de este trabajo se enfocó en la evaluación de la capacidad de remoción de plomo en soluciones acuosas de una de las zeolitas obtenidas.

2.1 Adecuación y caracterización del residuo minero (material residual)

El material de cantera producido por la empresa Cantarrana SAS está caracterizado por una distribución granulométrica no uniforme en la que el tamaño de partícula se distribuye desde rocas con diámetros representativos superiores a una pulgada hasta finos con diámetro inferior al tamiz Tyler 325. El residuo también muestra la presencia de material ajeno al procesamiento y extracción como puntillas, vidrio, fragmentos de textiles, residuos plásticos, madera y pastos. La distribución de tamaños y la presencia de material ajeno al procesamiento demandó la selección previa del residuo mediante tamizado, en el que la fracción comprendida entre tamiz -30 y tamiz +230 (escala Tyler) fue escogida para la conversión. Las fracciones +30 y -230 fueron desechadas.

La distribución del tamaño de partícula del material seleccionado (-30 +230) fue reducida mediante molienda, efectuada en equipo Pulvisette 6 operando con una velocidad de 150 rpm, hasta un diámetro equivalente caracterizada por un tamaño inferior al tamiz 270 de la escala Tyler. Esta reducción de tamaño de partícula se efectuó con el fin de incrementar el área superficial específica disponible para las reacciones heterogéneas

involucradas en los procesos de zeolitización directos e indirectos. Con el fin de simplificar las descripciones posteriores contenidas en el texto, el material molido será denominado en adelante como “materia prima”.

El análisis químico elemental y la microestructura de la materia prima se determinaron mediante Fluorescencia de rayos X y Difracción de rayos X, respectivamente. La fluorescencia se realizó en un equipo Magix Pro Pw-2240 Philips, el cual cuenta con una sensibilidad de 200 ppm (0,02%) en la detección de elementos metálicos. El espectro de difracción de rayos X fue colectado en un equipo Panalytical Xpert-pro, equipado con un ánodo de cobre y radiación $K\alpha$ de 1,540598 nm, voltaje 45 kV y 40 mA.

2.2 Síntesis de la especie donora de aluminio.

Pseudoboehmita fue el material escogido como donador de aluminio en la síntesis de las zeolitas. La pseudoboehmita fue sintetizada a través de la hidrólisis y condensación de isopropóxido de aluminio en medio acuoso básico bajo intensa agitación y condiciones ambiente de temperatura y presión.

La proporción de óxido de aluminio (Al_2O_3) contenido en la pseudoboehmita fue determinada mediante análisis termogravimétrico TGA (por sus siglas en inglés); este análisis se efectuó en un equipo TA Instruments TGA 2050, empleando nitrógeno como atmósfera del ensayo y 10 °C/min como la velocidad de calentamiento. Datos de pérdida de peso del material en función de la temperatura fueron colectados para el intervalo 60 a 900 °C.

El análisis químico elemental de la pseudoboehmita se llevó a cabo en un equipo de fluorescencia de rayos X Magix Pro Pw-2240 Philips, el cual cuenta con una sensibilidad de 200 ppm (0,02%) en la detección de elementos metálicos. La microestructura del material se estudió mediante difracción de rayos X, efectuada en un equipo Panalytical Xpert-pro, equipado con ánodo de cobre y radiación $K\alpha$ de 1,540598 nm, voltaje 45 kV y 40 mA.

2.3 Zeolitización directa de la materia prima.

La zeolitización directa de la materia prima fue el primer proceso de conversión evaluado en este trabajo. La zeolitización directa fue realizada mediante tratamiento hidrotérmico alcalino, efectuado a alta temperatura y presión, de la mezcla materia prima pseudoboehmita. Los factores estudiados en la conversión directa fueron la relación másica materia prima a donador de aluminio, la temperatura del tratamiento hidrotérmico y el tiempo de tratamiento. El tipo de material zeolítico obtenido a partir del proceso de conversión fue la variable respuesta empleada en la evaluación de los factores. Con el fin de aislar el efecto que cada uno de estos factores presenta sobre el tipo de material zeolítico obtenido al finalizar el tratamiento hidrotérmico, se estableció una matriz experimental conformada por los experimentos descritos en la Tabla 2-1; esta tabla también registra la nomenclatura asignada a cada experimento.

Los experimentos ZD-01 Y ZD-02 fueron efectuados con el fin de evaluar el efecto de la relación másica de especies donoras de silicio y aluminio. Dos niveles de esta variable fueron estudiados y las relaciones son descritas por las formulas generales $9 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 80\text{Na}_2\text{O} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$ (ZD-01) y $18 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 80\text{Na}_2\text{O} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$ (ZD-02). Este conjunto de experimentos fue efectuado a 180 °C y 72 horas de reacción.

Los experimentos con los que se evaluó el efecto de la temperatura del tratamiento hidrotérmico fueron ZD-01, ZD-03, ZD-04 y ZD-05, que fueron realizados a 120, 150, 180 y 220 °C, respectivamente. El tiempo de reacción y la relación másica de los precursores empleados para el desarrollo de estos experimentos fueron 72 horas y $9 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 80\text{Na}_2\text{O} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$, respectivamente.

Los experimentos ZD-01, ZD-06, ZD-07, ZD-08, ZD-09 y ZD-10, efectuados a 180 °C y relación másica de los precursores de $9 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 80\text{Na}_2\text{O} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$, fueron desarrollados con el fin de evaluar el efecto del tiempo de reacción. Estos experimentos corresponden a los tiempos 3 (ZD-06), 6 (ZD-07), 12 (ZD-08), 24 (ZD-09), 48 (ZD-10) y 72 horas (ZD-01).

Cada uno de los experimentos descritos en la Tabla 2-1 fue realizado en una bomba de digestión Parr de 125 ml equipada con un inserto de teflón. Al finalizar el tiempo de tratamiento hidrotérmico, la bomba fue enfriada a temperatura ambiente y el sólido modificado fue separado de la fase líquida del medio de reacción mediante filtración; el

sólido recuperado es lavado con agua desionizada hasta que el agua de lavado alcanzó un pH de 10. El sólido lavado es finalmente secado en una estufa a 60°C por 24 horas.

Tabla 2-1. Matriz experimental para la evaluación del efecto de los factores en la síntesis de zeolitas mediante la transformación hidrotérmica alcalina directa de la materia prima.

Nomenclatura del experimento	Relación másica materia prima a pseudoboehmita	Temperatura de tratamiento hidrotérmico (°C)	Tiempo de tratamiento hidrotérmico (horas)
ZD-01	9·SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·80Na ₂ O·220H ₂ O	180	72
ZD-02	18·SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·80Na ₂ O·220H ₂ O	180	72
ZD-03	9·SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·80Na ₂ O·220H ₂ O	120	72
ZD-04	9·SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·80Na ₂ O·220H ₂ O	150	72
ZD-05	9·SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·80Na ₂ O·220H ₂ O	220	72
ZD-06	9·SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·80Na ₂ O·220H ₂ O	180	3
ZD-07	9·SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·80Na ₂ O·220H ₂ O	180	6
ZD-08	9·SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·80Na ₂ O·220H ₂ O	180	12
ZD-09	9·SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·80Na ₂ O·220H ₂ O	180	24
ZD-10	9·SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·80Na ₂ O·220H ₂ O	180	48

Las zeolitas obtenidas en cada uno de los experimentos de zeolitización directa fueron identificadas mediante espectroscopía de difracción de rayos X, la cual fue efectuada en un equipo Panalytical Xpert-pro, equipado con ánodo de cobre, radiación K α de 1,540598 nm, voltaje 45 kV y 40 mA.

2.4 Zeolitización indirecta de la materia prima.

La zeolitización indirecta fue el segundo proceso de conversión de la materia prima evaluado en este trabajo. Este proceso estuvo integrado por una secuencia de etapas de transformación de la materia prima destinadas a la obtención de una especie altamente soluble de óxido de silicio, que permitiera la disponibilidad adecuada de especies de silicatos en solución durante la producción del hidrogel precursor y su posterior

cristalización hacia zeolitas. Las etapas del proceso indirecto fueron hidrólisis alcalina hidrotérmica de la materia prima para la producción de silicato de sodio, precipitación del silicato de sodio en sílice precipitada y zeolitización de un hidrogel precursor obtenido a partir de la mezcla de soluciones acuosas alcalinas independientes de la sílice precipitada y de la pseudoboehmita. La zeolitización se efectuó mediante tratamiento hidrotérmico del hidrogel precursor bajo condiciones moderadas de temperatura y de presión.

2.4.1 Obtención de silicato de sodio

Las digestiones básicas, o hidrólisis alcalina hidrotérmica de la materia prima, se realizaron con el fin de solubilizar el óxido de silicio presente en la materia prima y producir silicato de sodio.

La relación másica materia prima a hidróxido de sodio fue la variable evaluada en la etapa de producción de silicato de sodio y la conversión de la materia prima en silicato fue la variable respuesta empleada para medir el impacto de la proporción de material en la hidrólisis. La relación másica entre el hidróxido y la materia prima fue modificada mediante el cambio de la concentración de las soluciones de hidróxido de sodio, manteniendo constante la cantidad de materia prima; tres relaciones materia prima a hidróxido fueron empleadas: 2, 1.5 y 1.

Las digestiones básicas se efectuaron en un una bomba de digestión Parr de 125 ml equipada con un inserto de teflón. La temperatura y el tiempo empleados para efectuar las digestiones alcalinas fueron 180 °C y 72 horas, respectivamente. La Tabla 2-2 resume las condiciones de operación de los experimentos descritos.

Tabla 2-2. Matriz experimental de la síntesis de silicato de sodio con diferentes relaciones materia prima/ hidróxido de sodio.

Nomenclatura del experimento	Relación Materia prima/NaOH
SDS-01	2
SDS-02	1,5
SDS-03	1

Al finalizar el tiempo de digestión, la fase líquida (solución de silicato de sodio) fue separada del sólido residual mediante filtración al vacío; el sólido residual se lavó con agua desionizada hasta pH neutro y posteriormente se secó a 60 °C durante 24 horas. La conversión de la materia prima en silicato se determinó mediante el cambio fraccional de peso medido entre la materia prima y el sólido residual.

El análisis químico elemental y la microestructura del sólido residual fueron caracterizados mediante fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X, respectivamente. La fluorescencia de rayos X se efectuó en un equipo Magix Pro Pw-2240 Philips y los patrones de difracción fueron colectados en equipo Panalytical Xpert-pro empleando un ánodo de cobre, radiación $K\alpha$ con longitud de onda 1,540598 nm, voltaje 45 kV y 40 mA.

2.4.2 Obtención de sílice precipitada

La sílice precipitada se sintetizó mediante la neutralización del silicato de sodio, preparado de acuerdo con las condiciones del experimento SDS-03 (Tabla 2- 2), con ácido nítrico. La sílice precipitada se produjo con el fin de disponer de un material precursor de óxido de silicio soluble para la síntesis de zeolitas. La neutralización del silicato de sodio se efectuó hasta un punto final caracterizado por la presencia de una nubosidad a un pH aproximado de 10. La suspensión del sólido obtenido fue filtrada a vacío con el fin de recuperar la sílice de las aguas madres; la sílice fue lavada con agua desionizada hasta un pH neutro y posteriormente secada en una estufa a 60°C por 24 horas.

El análisis químico elemental de la sílice precipitada se llevó a cabo en un equipo de fluorescencia de rayos X Magix Pro Pw-2240 Philips, el cual cuenta con una sensibilidad de 200 ppm (0,02%) en la detección de elementos metálicos. La humedad del material se determinó con un análisis termogravimétrico TGA efectuado en un equipo TA Instruments TGA 2050, empleando atmósfera de nitrógeno y velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Isotermas de adsorción de nitrógeno fueron empleadas para la determinación del área superficial específica del sólido mediante el método BET. Las isotermas fueron colectadas en un equipo Quantachrome Autosorb; previo a la realización de las

isotermas, el material fue sometido a un proceso de desgasificación a 250 °C durante 24 horas.

La cristalinidad de la sílice precipitada se determinó mediante difracción de rayos X, en un equipo Panalytical Xpert-pro equipado con ánodo de cobre, radiación K α de 1,540598 nm, voltaje 45 kV y 40 mA.

2.4.3 Síntesis de zeolitas

La obtención y cristalización hacia zeolitas del hidrogel precursor fue la etapa final del proceso de conversión indirecto del residuo sólido de Cantarrana en materiales zeolíticos. El hidrogel precursor fue obtenido mediante la mezcla de dos soluciones acuosas alcalinas conformadas cada una por un tipo de anión: silicatos o aluminatos. La solución de silicatos fue preparada a partir de la disolución de la sílice precipitada y la solución de aluminatos fue obtenida mediante disolución de la pseudoboehmita. La cristalización del hidrogel precursor hacia materiales zeolíticos se efectuó bajo condiciones hidrotérmicas moderadas de temperatura y presión.

Los factores estudiados en esta etapa fueron la relación másica entre el donador de silicatos (sílice precipitada) y el donador de aluminatos (pseudoboehmita), la temperatura del proceso de cristalización (o envejecimiento) del hidrogel precursor y el tiempo de cristalización del gel. La variable respuesta seleccionada para evaluar el efecto de los factores de estudio fue el tipo de material zeolítico obtenido al final del tiempo de cristalización o envejecimiento.

Con el fin de evaluar el efecto aislado de cada uno de los factores descritos arriba, se estableció una matriz experimental integrada por los experimentos descritos en la Tabla 1-3. Esta tabla también incluye la nomenclatura dada a los experimentos realizados. Los experimentos ZEF-01, ZEF-02, ZEF-03, ZEF-04, ZEF-05, ZEF-06 y ZEF-07, con las relaciones másicas SiO₂/Al₂O₃ de 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.4, 2.8 y 3.2, respectivamente, fueron realizados con el fin de evaluar el efecto de la relación de precursores. Este conjunto de experimentos se efectuó bajo un tiempo y una temperatura de cristalización de 20 horas y 90 °C, respectivamente.

Los experimentos ZEF-08, ZEF-12, ZEF-09, ZEF-10, ZEF-11 y ZEF-19, efectuados bajo temperaturas de tratamiento hidrotérmico de 80, 60, 100, 110, 130 y 150 °C,

respectivamente, fueron desarrollados con el fin de evaluar el efecto del factor temperatura de cristalización en el tipo de zeolita sintetizada. La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y el tiempo de cristalización empleados para este grupo de experimentos fueron 2.8 y 20 horas, respectivamente.

Los experimentos ZEF-17, ZEF-18, ZEF-13, ZEF-14, ZEF-15 y ZEF-16, efectuados para tiempos de envejecimiento de 3, 7, 13, 24, 36 y 168 horas, respectivamente, se enfocaron en el factor tiempo de cristalización. Los experimentos de este grupo fueron realizados con la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y la temperatura de la maduración hidrotérmica de 2.8 y 90 °C, respectivamente.

El procedimiento experimental seguido en esta parte del trabajo consistió en la mezcla de las soluciones donoras de los iones silicatos y aluminatos primero, produciendo el hidrogel precursor. Luego de la gelificación el hidrogel fue llevado a un reactor plástico en el que se desarrolló la maduración hidrotérmica del hidrogel bajo las condiciones de tiempo y de temperatura seleccionadas para cada experimento de la tabla. Al final del tiempo de envejecimiento los reactores plásticos fueron enfriados y el sólido presente en el medio de reacción fue recuperado mediante filtración al vacío. El sólido recuperado fue lavado con abundante agua desionizada, hasta obtener un pH entre 8 y 9 para las aguas de lavado; posteriormente, el material fue secado en una estufa a 60 °C por un periodo de 24 horas.

El tipo de material zeolítico obtenido en cada uno de los experimentos fue identificado mediante espectroscopía de difracción de rayos X, efectuada en un equipo Panalytical Xpert-pro equipado con un ánodo de cobre, radiación $K\alpha$ de 1,540598 nm, voltaje 45 kV y 40 mA.

La morfología de todos los materiales sintetizadas fue estudiada mediante microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en ingles), la cual se efectuó en un microscopio electrónico de barrido FEI quanta; las muestras fueron previamente metalizadas con una película de oro-platino depositada mediante un equipo BalTec SCD 050 con corriente 40 mA por un tiempo de exposición de 150 s.

Tabla 2-3. Matriz experimental empleada para la evaluación del efecto que sobre el tipo de zeolita sintetizada tienen los factores relación másica donador de silicatos a donador de aluminatos, temperatura y tiempo de cristalización del hidrogel precursor

Nomenclatura del experimento	Temperatura de cristalización (°C)	Tiempo de cristalización (horas)	Relación másica general del gel precursor de zeolita	Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃ empleada para producir el hidrogel precursor
ZEF-01	90	20	0.4SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·1.56NaOH·68H ₂ O	0.4
ZEF-02	90	20	0.8SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·1.56NaOH·68H ₂ O	0.8
ZEF-03	90	20	1.2SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·1.56NaOH·68H ₂ O	1.2
ZEF-04	90	20	1.6SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·1.56NaOH·68H ₂ O	1.6
ZEF-05	90	20	2.4SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·1.56NaOH·68H ₂ O	2.4
ZEF-06	90	20	2.8SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·1.56NaOH·68H ₂ O	2.8
ZEF-07	90	20	3.2SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·1.56NaOH·68H ₂ O	3.2
ZEF-08	80	20	2.8SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·1.56NaOH·68H ₂ O	2.8
ZEF-09	100	20	2.8SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·1.56NaOH·68H ₂ O	2.8
ZEF-10	110	20	2.8SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·1.56NaOH·68H ₂ O	2.8
ZEF-11	130	20	2.8SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·1.56NaOH·68H ₂ O	2.8
ZEF-12	60	20	2.8SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·1.56NaOH·68H ₂ O	2.8
ZEF-13	90	13	2.8SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·1.56NaOH·68H ₂ O	2.8
ZEF-14	90	24	2.8SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·1.56NaOH·68H ₂ O	2.8
ZEF-15	90	36	2.8SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·1.56NaOH·68H ₂ O	2.8
ZEF-16	90	168	2.8SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·1.56NaOH·68H ₂ O	2.8
ZEF-17	90	3	2.8SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·1.56NaOH·68H ₂ O	2.8
ZEF-18	90	7	2.8SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·1.56NaOH·68H ₂ O	2.8
ZEF-19	150	20	2.8SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·1.56NaOH·68H ₂ O	2.8

El área superficial BET de Los materiales producidos fue determinada mediante isotermas de adsorción de nitrógeno colectadas en un equipo Quantachrome autosorb. Todos los materiales caracterizados fueron previamente desgasificados a 250 °C durante 24 horas.

Los sólidos obtenidos de los experimentos ZEF-02, ZEF-04, ZEF-05 y ZEF-07 fueron caracterizados mediante análisis químico elemental efectuado en un equipo de fluorescencia de rayos X Magix Pro Pw-2240 Philips, el cual cuenta con una sensibilidad de 200 ppm (0,02%) en la detección de elementos metálicos.

2.5 Ensayos de remoción de plomo de soluciones acuosas

La remoción de plomo de soluciones acuosas sintéticas fue investigada para el material sintetizado con las condiciones del experimento ZEF-10. Con el fin de evaluar la remoción de plomo, 100 mg del material producido fueron dispersos mediante agitación en 100 ml de soluciones acuosas de nitrato de plomo; dos concentraciones de nitrato de plomo fueron evaluadas: 23 y 47 ppm. La remoción se realizó bajo agitación constante y condiciones ambientes de temperatura y presión.

La tabla 2-4 resume las condiciones de operación para los experimentos de remoción de plomo en solución acuosa.

Tabla 2-4. Matriz experimental establecida para la remoción de plomo de soluciones sintéticas acuosas, utilizando como agente de remoción zeolita del experimento ZEF-10

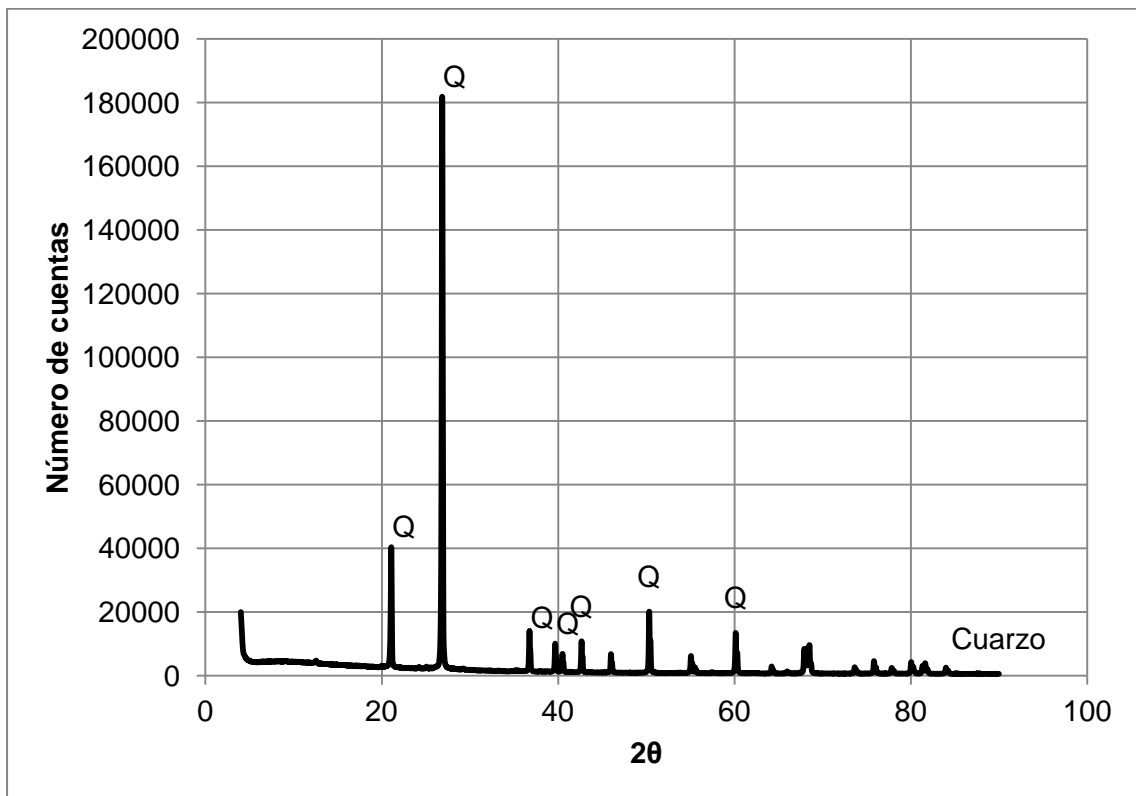
Nomenclatura del experimento	Concentración de la solución de nitrato de plomo ppm
RDP-01	72
RDP-02	36

3. Análisis de resultados

3.1 Adecuación y caracterización del residuo minero (materia prima)

El espectro de difracción de rayos X de la materia prima, presentado en la figura 3-1, muestra una distribución de las bandas de difracción coincidente tanto en posición como en intensidad con el patrón de difracción de rayos X característico del cuarzo.

Figura 3-1. Difracción de rayos X para material proveniente de la cantera.



La tabla 3-1 registra una composición porcentual de la materia prima caracterizada por la presencia predominante de óxido de silicio (91.4 %) y por una proporción inferior de óxidos de aluminio y de hierro. Los tres óxidos anteriormente mencionados representan alrededor del 97 % de la composición del material y otros componentes como óxidos de potasio, titanio y calcio abarcan el 3% restante.

La presencia de óxido de hierro en la materia prima produce una coloración rojiza para el material; este color rojizo es característico del óxido de hierro (III).

Tabla 3-1. Composición porcentual de la materia prima determinada mediante fluorescencia de rayos X.

Elemento y/o Compuesto	Porcentaje
SiO ₂	91.482
Al ₂ O ₃	4.929
Fe ₂ O ₃	1.320
Otros óxidos	2.269

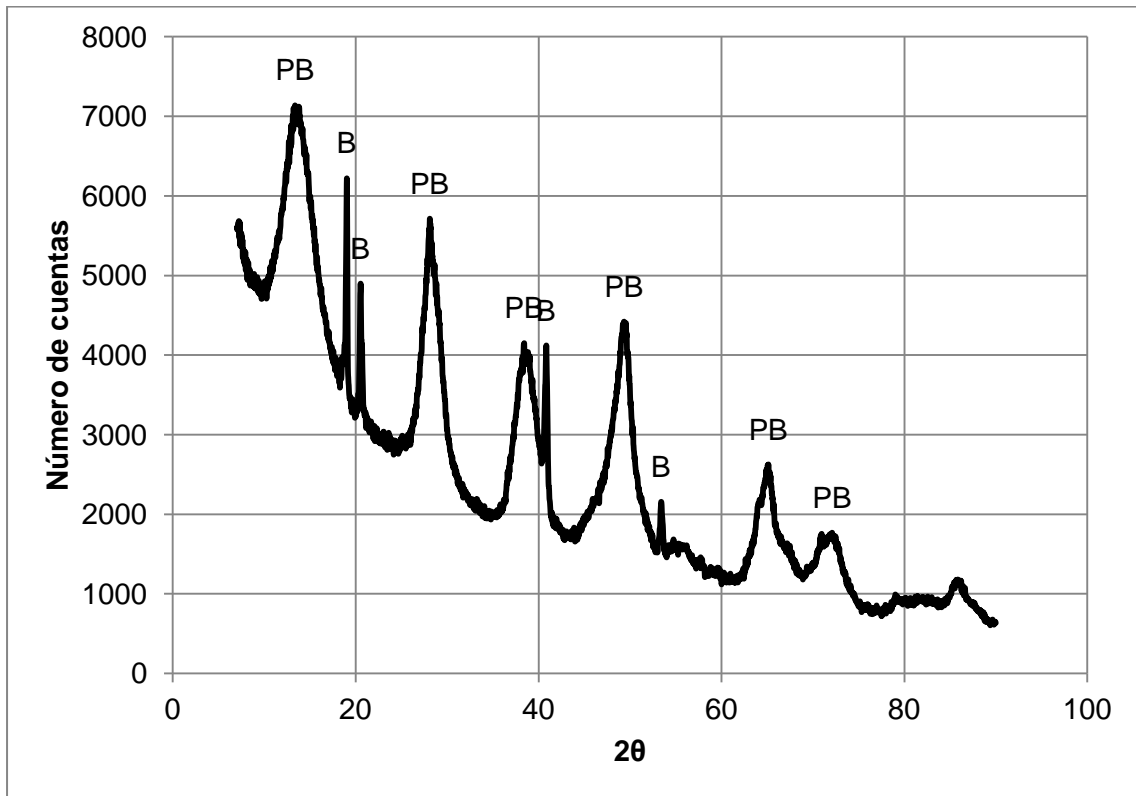
3.2 Síntesis de la especie donora de aluminio

El espectro de difracción de rayos X del material donador de aluminio, preparado mediante hidrólisis y condensación de los alcóxidos de aluminio, se presenta en la figura 3-2; la posición y el ancho de los picos de este espectro coinciden con el patrón de difracción de la pseudoboehmita. La figura además señala cuatro picos que son característicos de la bayerita, indicando que este material se formó en conjunto con la pseudoboehmita debido a las condiciones básicas empleadas para la síntesis ^[23, 24, 25].

La descomposición térmica de la pseudoboehmita, estudiada mediante análisis termogravimétrico, produjo el termograma presentado en la figura 3-3, en el cual puede apreciarse una pérdida de peso en el intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 450 °C; este cambio de peso está asociado con la pérdida de humedad ligada y no ligada y con la pérdida de agua de estructura de la pseudoboehmita. La pérdida de agua de estructura es el resultado de la transformación de la pseudoboehmita hacia óxido de aluminio. El porcentaje final de peso resultante en la prueba de TGA (68.72 %) determinó

la cantidad de óxido de aluminio disponible para el proceso de zeolitización por masa de pseudoboehmita alimentada en el proceso de síntesis^[25].

Figura 3-2. Espectro de difracción de rayos X de la pseudoboehmita sintetizada bajo condiciones básicas.



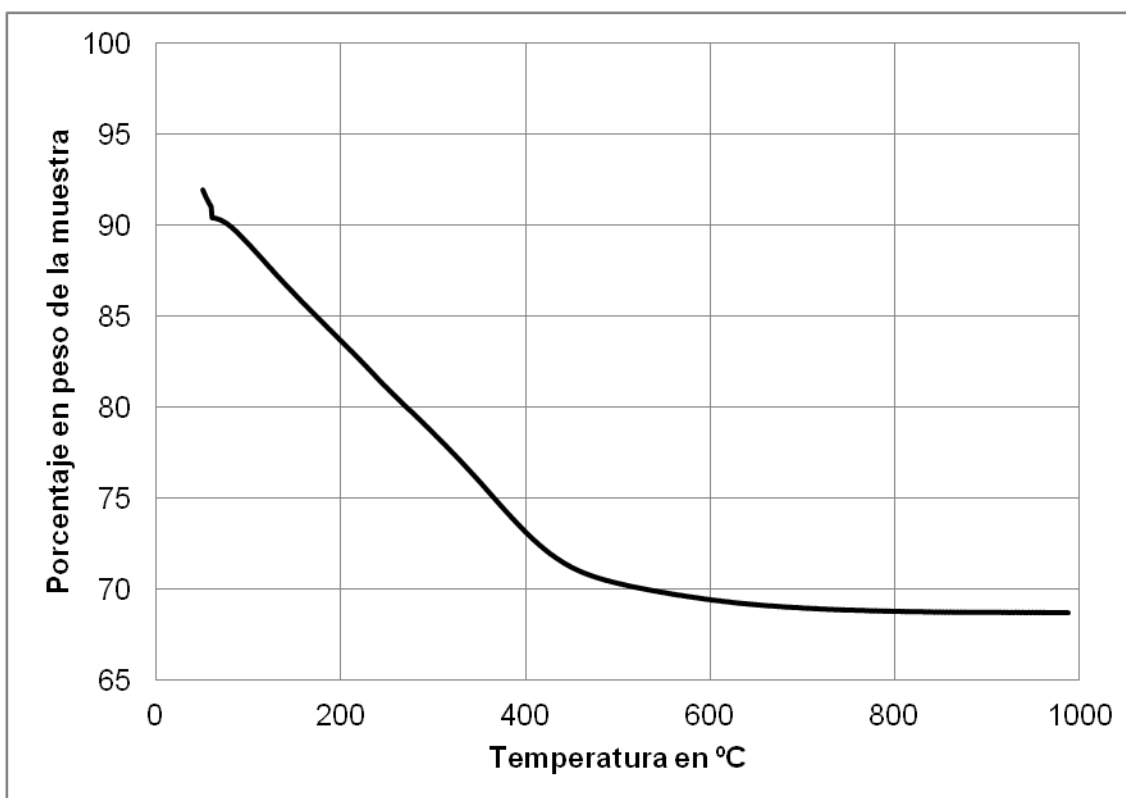
La composición de la pseudoboehmita, determinada mediante fluorescencia de rayos X, se reporta en la tabla 3-2. Además de la presencia mayoritaria de óxido de aluminio (Al_2O_3), caracterizada por un porcentaje de 99.829 %, el análisis muestra un contenido muy bajo de óxido de sodio remanente en el material. Este óxido de sodio proviene del proceso de síntesis de la pseudoboehmita realizado en medio acuoso alcalino.

Tabla 3-2. Composición porcentual de la pseudoboehmita determinada mediante fluorescencia de rayos X.

Elemento y/o Compuesto	Porcentaje
Al_2O_3	99.829
Na_2O	0.168

Zn	0.003
----	-------

Figura 3-3. Análisis termogravimétrico de la pseudoboehmita sintetizada bajo condiciones básicas



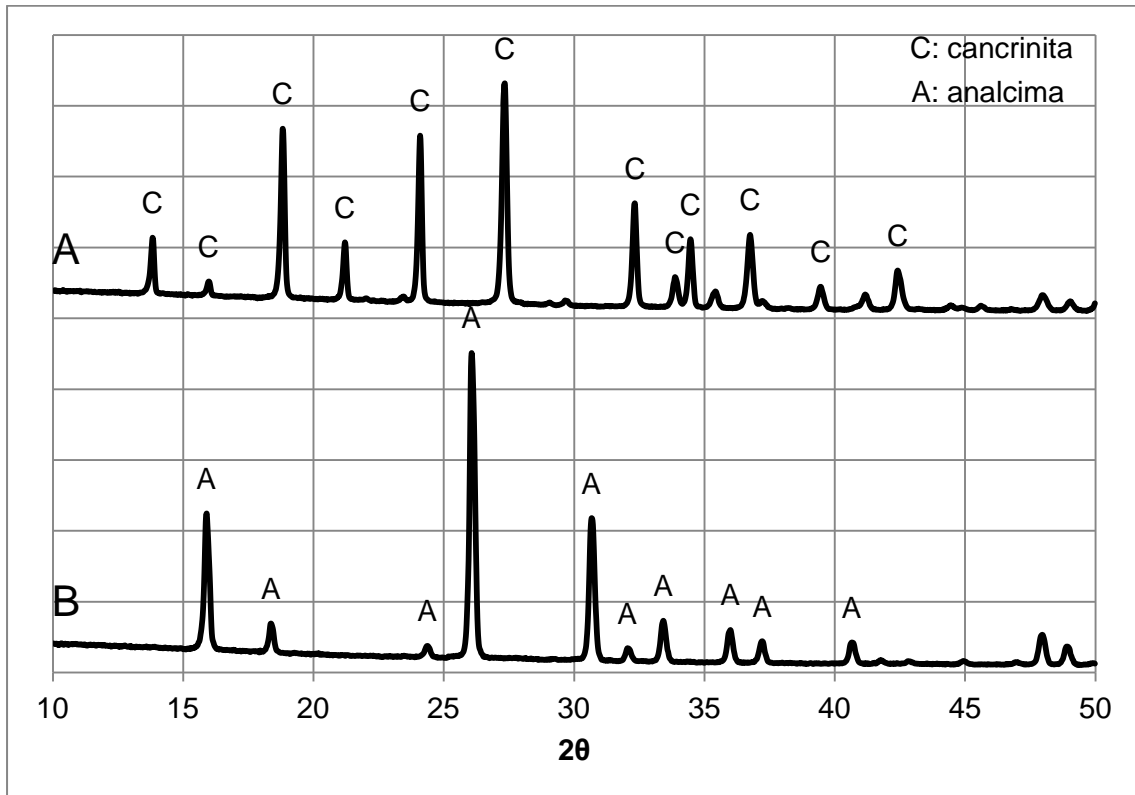
3.3 Zeolitización directa del material residual

La figura 3-4 muestra los espectros de difracción de rayos X de los materiales producidos en los experimentos de zeolitización directa ZD-01 y ZD-02, realizados con el fin de evaluar el efecto de la relación másica entre los donores de silicio y de aluminio sobre el tipo de material zeolítico obtenido.

Una comparación de los dos espectros muestra distribuciones de bandas de difracción diferentes para los dos materiales obtenidos: las bandas del espectro del material producido en la síntesis ZD-01 corresponden al patrón de difracción de una zeolita tipo cancrinita y las bandas del espectro del material obtenido en el ensayo ZD-02 coinciden con el patrón de la zeolita tipo analcima. Esta diferencia en el tipo de zeolita obtenido

para los dos ensayos refleja el efecto determinante que tiene la relación másica de los precursores sobre el material zeolítico sintetizado. Las dos zeolitas obtenidas en estos ensayos corresponden a la clasificación de bajo contenido de silicio, ya que la cancrinita y la analcima presentan una relación Si/Al de 1 y de 2, respectivamente ^[26, 27, 28].

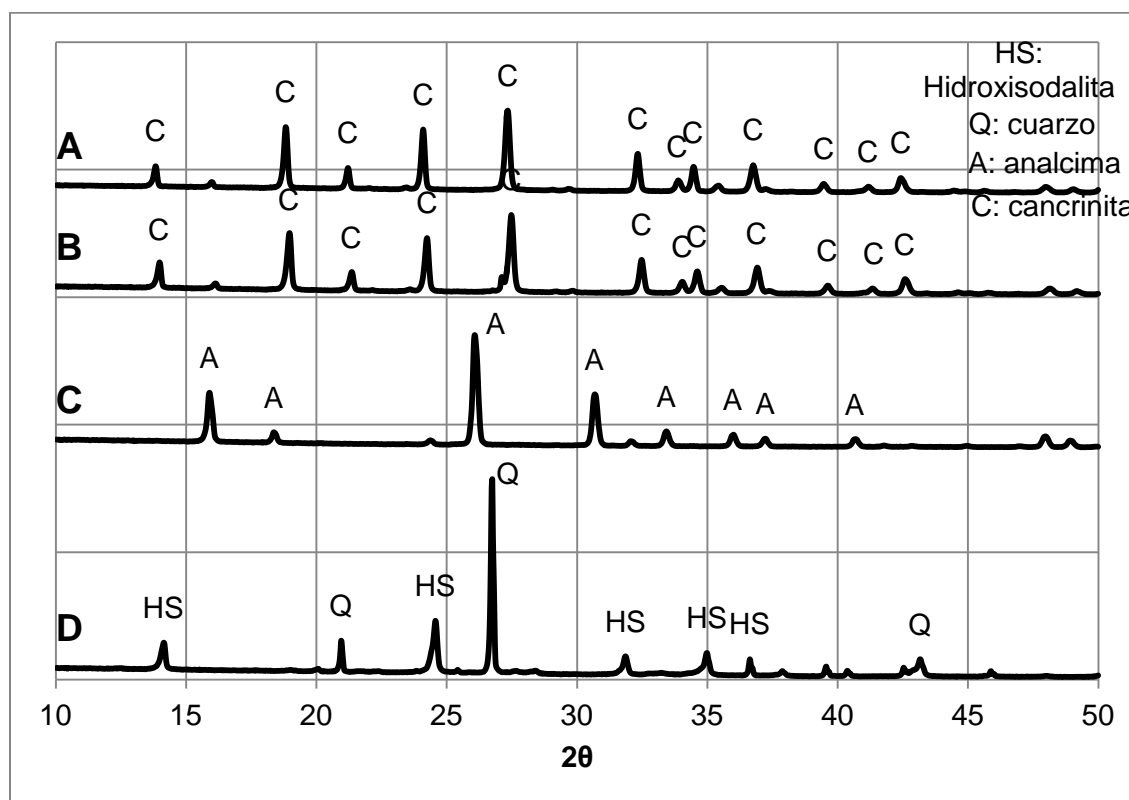
Figura 3-4. Espectros de difracción de rayos X de los materiales producidos en los experimentos de zeolitización directa ZD-01 (A) y ZD-02 (B).



Los espectros de difracción de rayos X de los sólidos producidos con los experimentos destinados a la evaluación del efecto de la temperatura sobre el tipo de material zeolítico sintetizado mediante conversión directa de la materia prima (experimentos ZD-01, ZD-03, ZD-04 y ZD-05) se encuentran reportados en la figura 3-5. La comparación de los difractogramas de los sólidos sintetizados con patrones de difracción característicos de zeolitas permitió identificar la formación de materiales con estructuras de hidroxisodalita y analcima para los ensayos ZD-03 y ZD-04, respectivamente. Una Zeolita con estructura tipo cancrinita fue producida en los ensayos ZD-01 y ZD-05. La inspección de los espectros permitió, adicionalmente, apreciar la ausencia de fases adicionales a las de las zeolitas asignadas previamente para los productos sólidos de los experimentos ZD-01,

ZD-04 y ZD-05. El espectro del sólido ZD-03 muestra, además de los picos de la zeolita asignada arriba, bandas de difracción características del cuarzo, indicando una conversión de la materia prima en zeolita inferior al 100 %. La conversión inferior al 100 % puede explicarse en función de la temperatura baja empleada en el ensayo ZD-03 (120 °C); esta temperatura limitó además de la velocidad de la reacción de hidrólisis del cuarzo, la concentración de silicatos en la fase acuosa disponibles para la cristalización de la zeolita, llevando a la formación de un material con un contenido bajo de silicio (la relación Si/Al para la hidroxisodalita es 1)^[19].

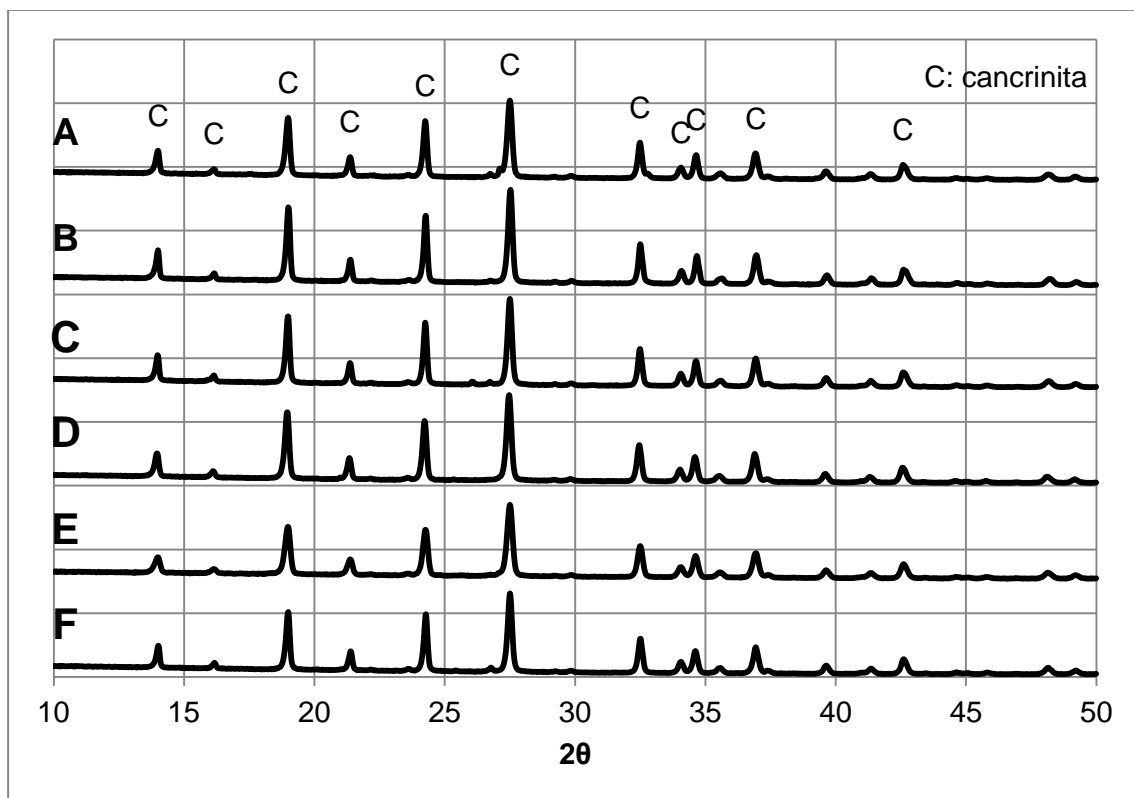
Figura 3-5. Espectros de difracción de rayos X de los materiales producidos en los experimentos de zeolitización directa ZD-03 (D), ZD-04 (C), ZD-01 (B) y ZD-05 (A).



Los espectros de difracción de rayos X de los materiales producidos bajo las condiciones de síntesis establecidas con el fin de estudiar el efecto del tiempo de tratamiento hidrotérmico sobre el tipo de zeolita obtenido en la zeolitización directa (experimentos ZD-01, ZD-06, ZD-07, ZD-08, ZD-09 y ZD-10) están contenidos en la figura 3-6. Los patrones de difracción desplegados en esta figura muestran una conversión rápida de la

materia prima en una zeolita tipo cancrinita bajo las condiciones experimentales de temperatura y de relación másica empleadas en este conjunto de experimentos: las bandas del espectro de difracción muestran la presencia de la zeolita a las 3 horas de tratamiento hidrotérmico. El material producido no experimentó cambio de tipo de zeolita durante la secuencia de tiempo evaluada^[19].

Figura 3-6. Espectros de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos en los experimentos de zeolitización directa ZD-06 (F), ZD-07 (E), ZD-08 (D), ZD-09 (C), ZD-10 (B) y ZD-01 (A).



Los procesos de zeolitización directa condujeron a la producción de zeolitas tipo analcima, cancrinita e hidroxisodalita, caracterizadas por el contenido bajo de silicio (relación Si/Al \leq 2) y la aplicación restringida en la remoción de metales pesados en efluentes acuosos. Esta limitación de los procesos directos, motivó la adopción de nuevas estrategias de conversión orientadas hacia la obtención de zeolitas funcionales en la remoción de metales, tales como zeolita tipo LTA y FAU.

3.4 Zeolitización indirecta de la materia prima

El número limitado de materiales zeolíticos obtenidos bajo las condiciones experimentales empleadas en la zeolitización directa de la materia prima, llevó a la evaluación de un proceso de conversión indirecta del sólido de partida enfocado en la obtención de materiales con estructuras de zeolitas diferentes a las producidas en la transformación directa (cancrinita, analcima e hidroxisodalita). La propuesta de la conversión indirecta tuvo como objetivo aportar al medio de reacción acuoso alcalino las concentraciones de especies solubles de silicatos y de aluminatos adecuadas para dirigir el conjunto de eventos cinéticos y de equilibrios físicos y químicos, involucrados en los procesos de precipitación y de cristalización, hacia una estructura particular de material zeolítico a las condiciones de temperatura empleadas en la síntesis.

Con el fin de proporcionarle al medio de reacción la concentración adecuada de silicatos solubles, el proceso de conversión indirecto fue integrado por una secuencia de etapas en las que se buscó la síntesis de una especie soluble en medio acuoso alcalino. Estas etapas fueron la solubilización del cuarzo contenido en la materia prima mediante hidrólisis alcalina hidrotérmica, produciendo silicato de sodio, y la precipitación de sílice mediante neutralización del silicato de sodio con ácido. La sílice obtenida fue finalmente solubilizada y mezclada con la disolución de aluminatos en la obtención del hidrogel precursor, el cual se transformó en un material zeolítico a través de procesos de cristalización (envejecimiento).

3.4.1 Obtención de silicato de sodio

La evaluación de la disolución de la materia prima y su transformación en silicato de sodio mediante ataque químico a alta presión y temperatura con soluciones acuosas concentradas de hidróxido de sodio en se efectuó mediante la relación siguiente:

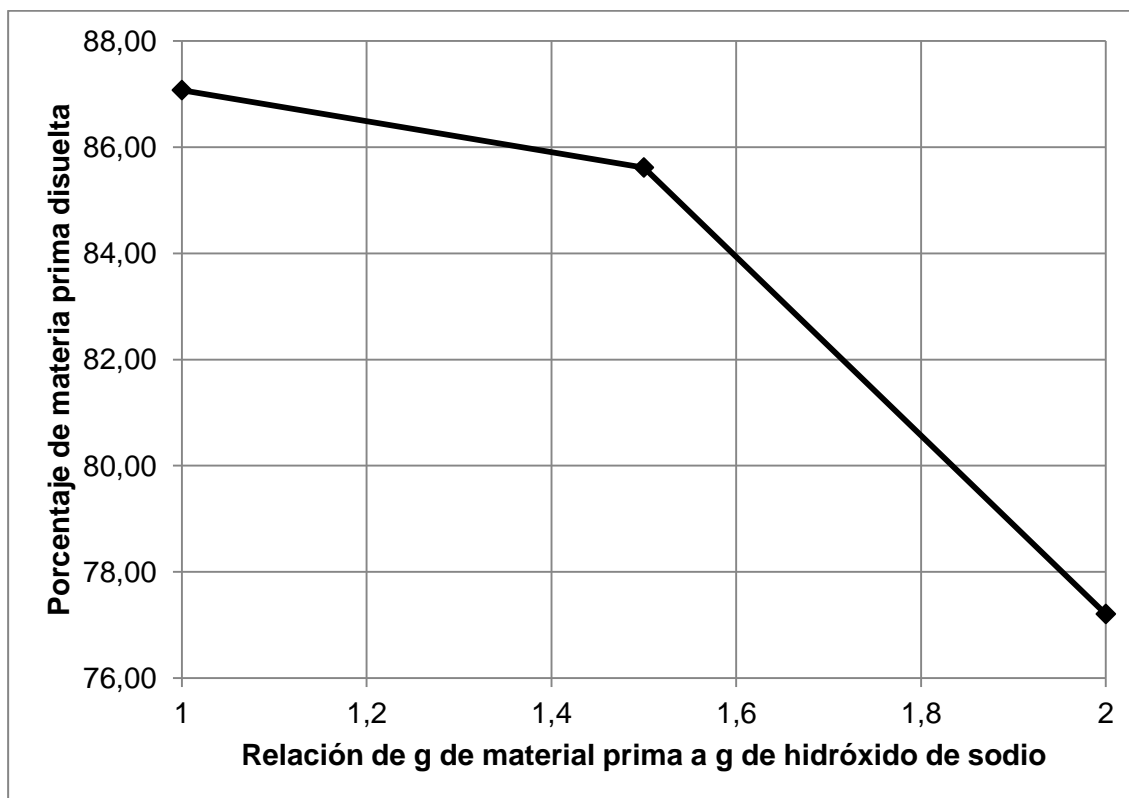
$$\%SD = \frac{MCI - MR}{MCI} \times 100 \quad (1)$$

En esta ecuación MCI se refiere la carga de materia prima inicial, MR describe la cantidad de materia en la torta luego del proceso de filtración y recuperación del silicato de sodio y %SD describe el porcentaje de material solubilizado (hidrolizado en medio alcalino).

La figura 3-7 presenta la correlación gráfica experimental entre el porcentaje de materia prima disuelta en función de la relación másica materia prima a hidróxido de sodio empleada para los experimentos de síntesis de silicato de sodio SDS-01, SDS-02 y SDS-03. La figura muestra una disminución de la fracción de materia prima solubilizada en función del incremento de la relación másica (o en función de la disminución de la proporción de NaOH empleada para la hidrólisis). La tasa de cambio de la disminución del porcentaje solubilizado no es constante y se incrementa con el incremento de la relación másica como puede observarse para los experimentos con relación 1.5 y 2.

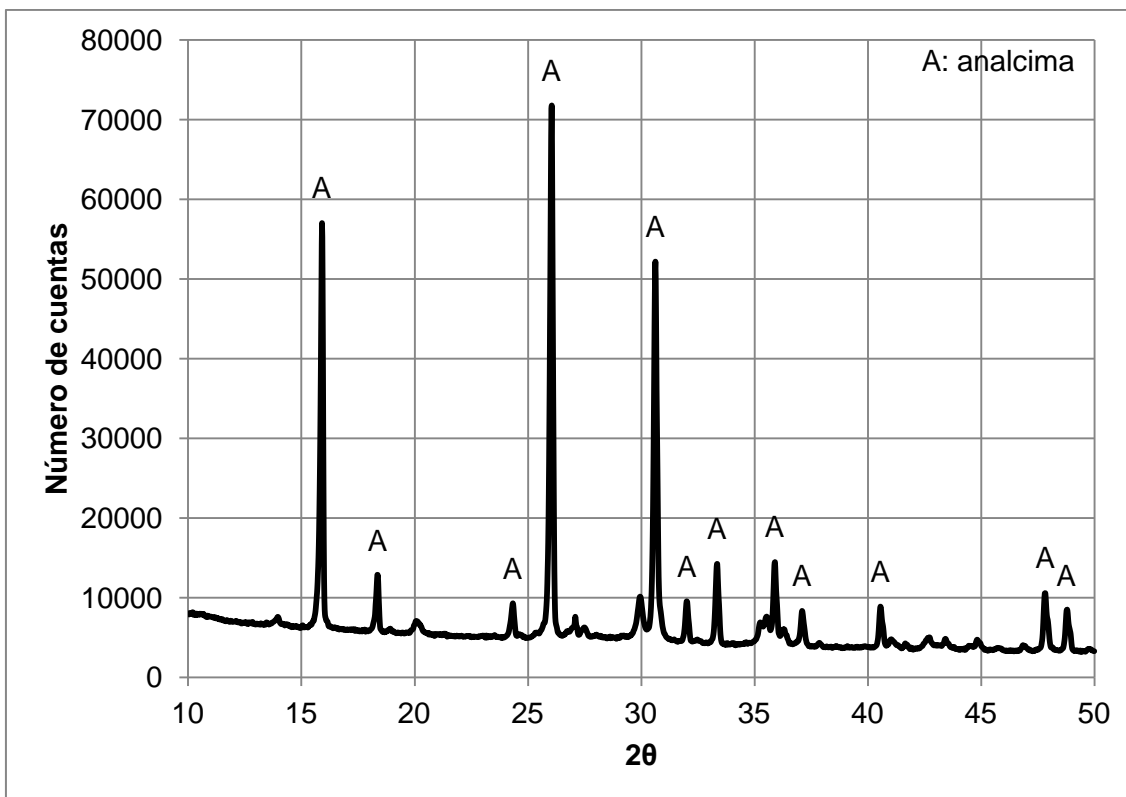
Además de la solución de silicato de sodio, la hidrólisis alcalina produjo un residuo sólido, el cual fue caracterizado mediante difracción de rayos X e isothermas de adsorción con nitrógeno. Las figuras 3-8 y 3-9 presentan el espectro de difracción de rayos X y la isoterma de adsorción de nitrógeno, respectivamente, del sólido generado en la hidrólisis alcalina de la materia prima bajo las condiciones del experimento SDS-03^[29].

Figura 3-7. Porcentaje de materia prima disuelta en función de la relación másica materia prima a hidróxido de sodio (NaOH).



El espectro de difracción de rayos X del material sólido, contenido en la figura 3-8, corresponde al patrón de difracción de una zeolita tipo analcima. La estructura tipo zeolita del residuo de la hidrólisis alcalina de la materia prima confirma la presencia de un proceso de zeolitización del sólido simultáneo con la digestión hidrotérmica. Este proceso de zeolitización fue promovido por las condiciones experimentales empleadas en el ensayo SDS-03 (medio de reacción acuoso altamente alcalino y temperatura de 180 °C) y el contenido de óxidos de silicio y de aluminio del material de partida (Tabla 3-1). La materia prima disuelta por las condiciones del experimento proporcionó al medio de reacción acuoso las unidades silicatos y aluminatos requeridos para la cristalización de un material con estructura de zeolita.

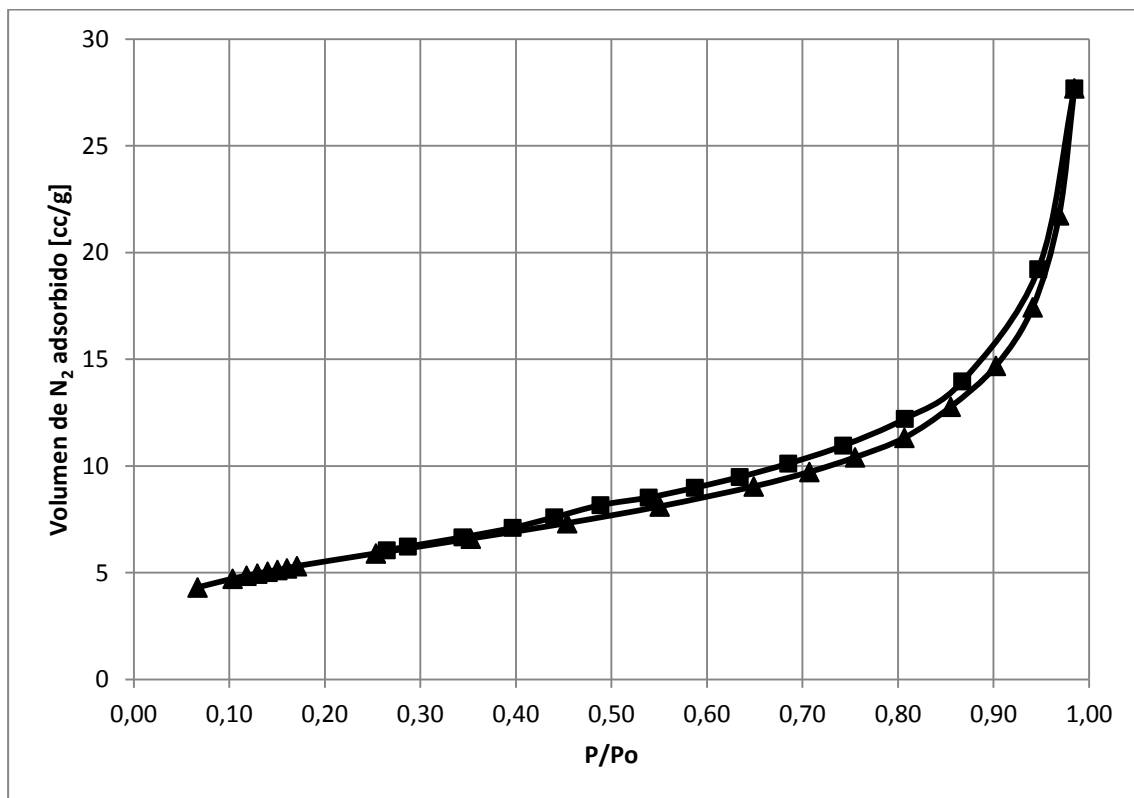
Figura 3-8. Espectro de difracción de rayos X del residuo sólido producido en la hidrólisis hidrotérmica alcalina de la materia prima bajo las condiciones del experimento SDS-03



Una inspección visual de la apariencia física del residuo sólido de la digestión al finalizar la filtración y el secado permitió observar, además de la presencia de la zeolita, silicato de sodio remante en el material.

La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, contenida en la figura 3-9, corresponde al tipo 3 de la clasificación de la IUPAC, la cual se caracteriza por una interacción muy baja entre el adsorbato y el adsorbente. La interacción débil con el nitrógeno desplegada por la zeolita tipo analcima obtenida en la digestión se atribuye a la diferencia apreciable presentada entre el tamaño de poro de la zeolita de 4.2 Å y el tamaño de la molécula de N₂ de 4.53 Å, lo que impide la difusión efectiva de la molécula de nitrógeno a través de la estructura microporosa interna del sólido. La interacción débil puede también atribuirse a la presencia de silicatos de sodio deshidratados remanentes en el sólido, lo que produce una matriz amorfa embebiendo al material cristalino. La isoterma también muestra la presencia de un lazo de histéresis producido por la condensación capilar que ocurre en los intersticios formados entre los cristales de la zeolita.

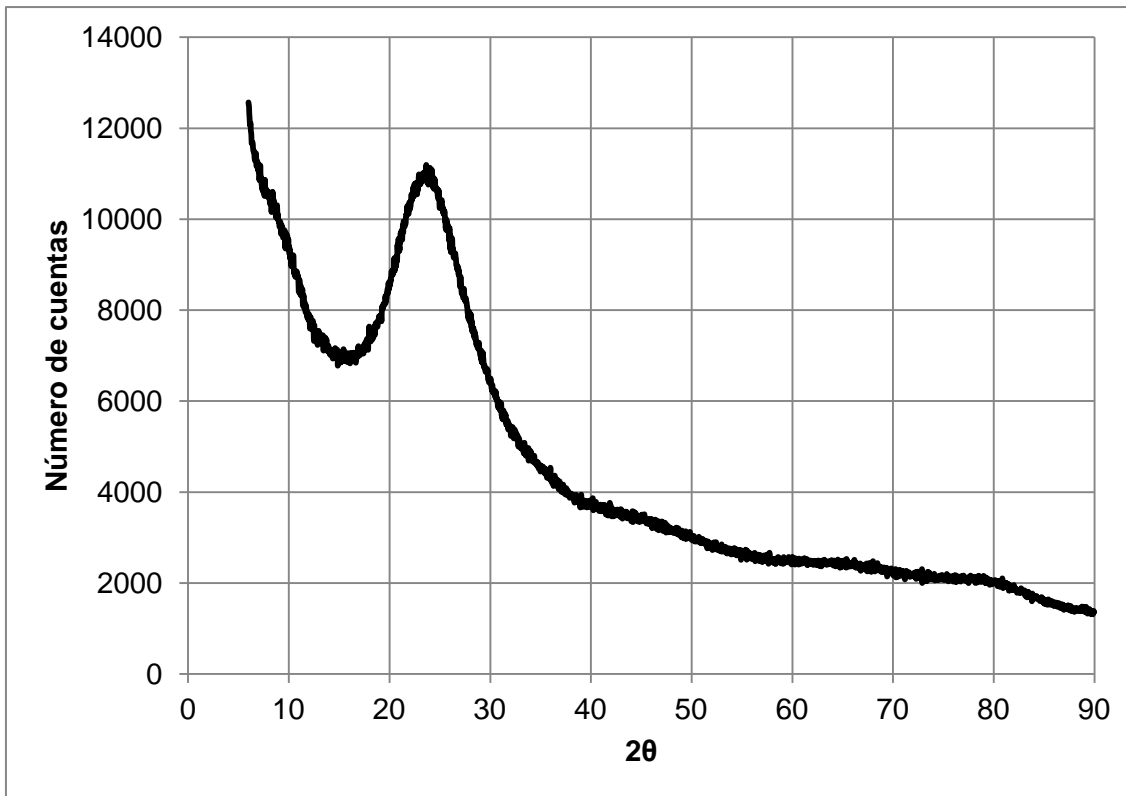
Figura 3-9. Isotherma de adsorción (▲) - desorción (■) de nitrógeno para el residuo sólido producido en la hidrólisis de la materia prima bajo las condiciones del experimento SDS-03.



3.4.2 Obtención de sílice precipitada

La figura 3-10 muestra el espectro de difracción de rayos X de la sílice precipitada sintetizada mediante la neutralización con ácido nítrico del silicato de sodio producido bajo las condiciones de síntesis del experimento SDS-03. El espectro mostrado en la figura es característico de las sílices amorfas como la sílice precipitada, gel de sílice y sílice pirogénica; el domo o halo amorfo, indicativo de la carencia de estructura cristalina del material (junto con la ausencia de picos definidos), está ubicado en la posición donde estaría el pico predominante de cuarzo (óxido de silicio cristalino).

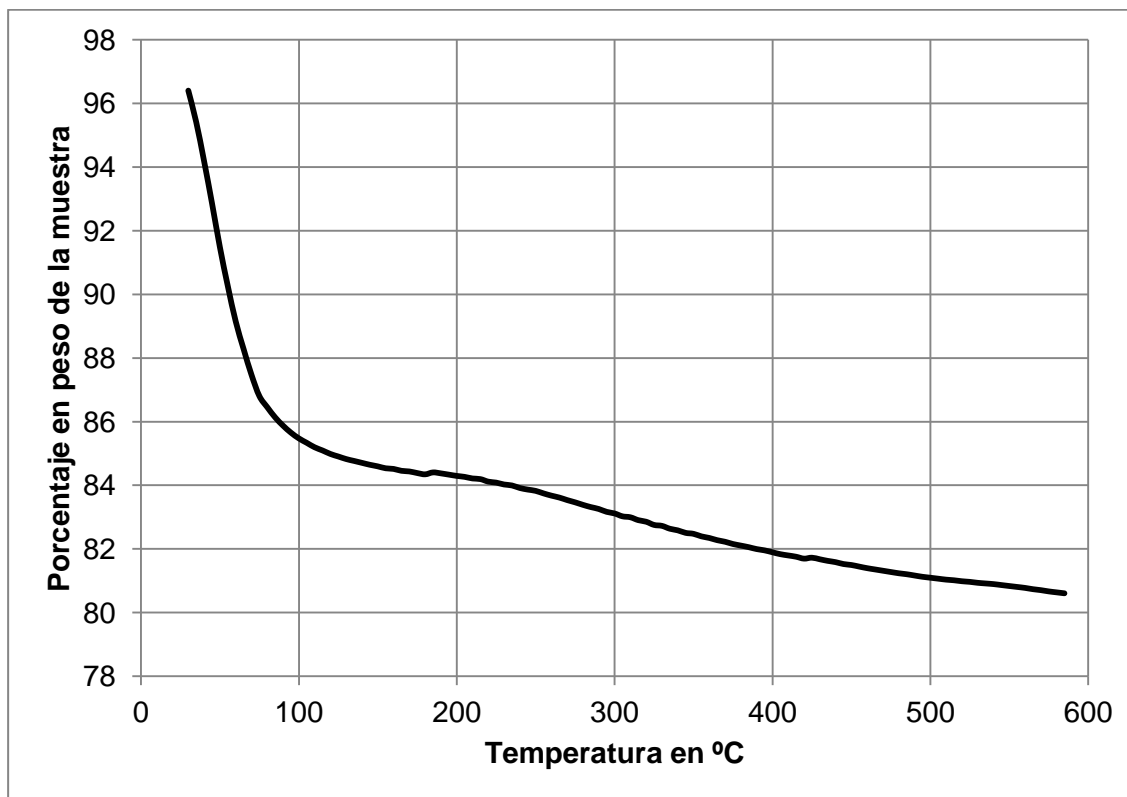
Figura 3-10. Espectro de difracción de rayos X para la sílice precipitada sintetizada a partir de la neutralización con ácido nítrico de silicato de sodio del experimento SDS-03.



El termograma producido por el análisis termogravimétrico efectuado a la sílice precipitada se encuentra reportado en la figura 3-11. Este termograma muestra una pérdida pronunciada de masa en el intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 100 °C, que puede asociarse a la pérdida de humedad no ligada de la sílice. Para el intervalo de temperatura superior a 100 °C la velocidad de pérdida de masa del material es inferior a la presentada en el intervalo 25 a 100 °C; esta disminución se debe a la pérdida de

humedad ligada a la estructura y a la liberación de agua de estructura producto de la condensación de los grupos silanol superficiales y ocluidos en el material, formando grupos siloxano. El porcentaje en peso final del material fue 80.58 %, el cual corresponde principalmente al óxido de silicio presente en la sílice precipitada^[1, 2, 30].

Figura 3-11. Análisis termogravimétrico (TGA) de la sílice precipitada sintetizada a partir de la neutralización con ácido nítrico de silicato de sodio del experimento SDS-03.

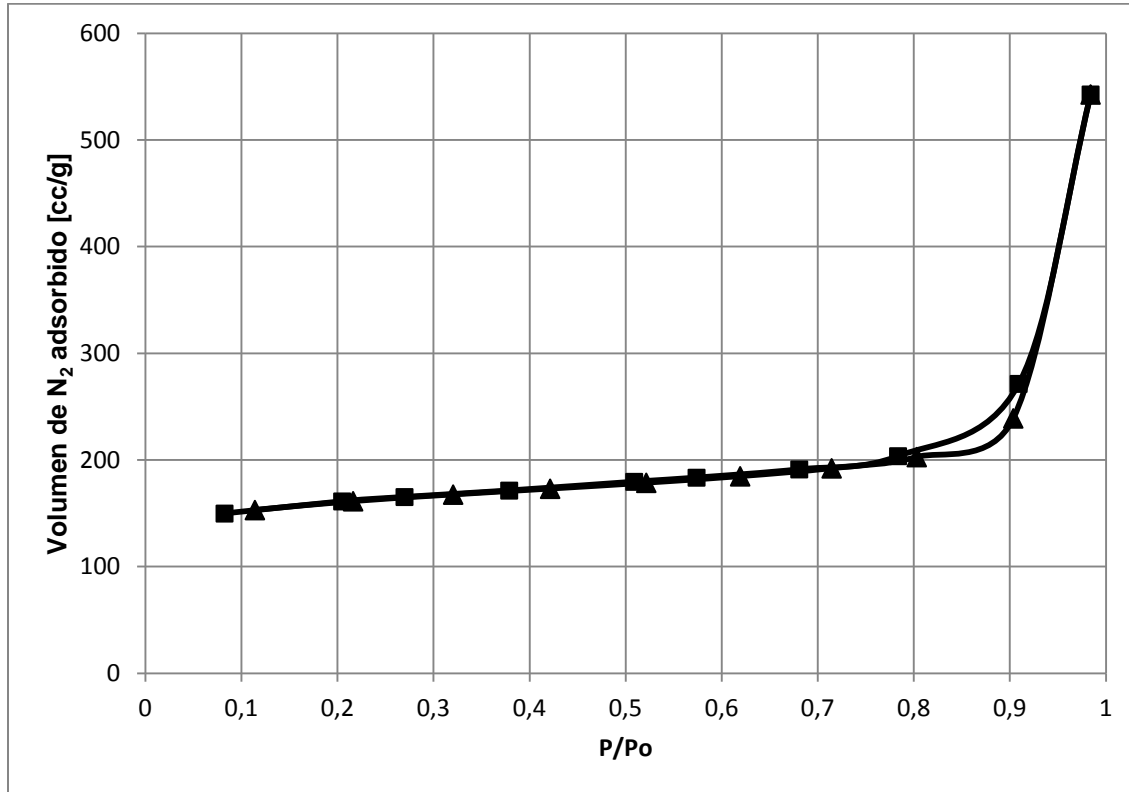


La isoterma de adsorción - desorción de nitrógeno para la sílice precipitada se encuentra reportada en la figura 3-12. La forma de la isoterma de adsorción caracterizada por la presencia de un lazo de histéresis capilar ubicado en la región de altas presiones relativas, es particular de materiales mesoporosos. La forma de la isoterma concuerda con datos experimentales reportados previamente para sílices comerciales^[31].

El área BET y el diámetro de poro promedio calculados con la información de la isoterma fueron 470 m²/g y 40 Å, respectivamente; aunque estos datos concuerdan con los reportes de la literatura, los valores obtenidos son aparentes dado que los puntos

medidos a bajas presiones no fueron suficientes para realizar un análisis de la microporosidad del material^[1, 2].

Figura 3-12. Isotherma de adsorción (▲) - desorción (■) de nitrógeno de la sílice precipitada sintetizada a partir de la neutralización de silicato de sodio del experimento SDS-03 con ácido nítrico



La composición de la sílice precipitada determinada mediante fluorescencia de rayos X y reportada en la tabla 3-3, presenta un contenido mayoritario de óxido de silicio y contenidos menores de óxidos de aluminio, sodio, hierro, titanio, magnesio y potasio y trazas de zirconio. La comparación de los contenidos de óxidos de silicio entre la materia prima y la sílice precipitada muestra un aumento de la presencia de este como resultado de los procesos de digestión y de precipitación.

Tabla 3-3. Composición de la sílice precipitada sintetizada a partir de la neutralización de silicato de sodio del experimento SDS-03 con ácido nítrico.

Elemento y/o compuesto	SP-02 (%)
SiO ₂	97.229
Al ₂ O ₃	1.249
Na ₂ O	0.636
Fe ₂ O ₃	0.518
TiO ₂	0.265
MgO	0.066
K ₂ O	0.034
Zr	0.003

3.4.3 Obtención y cristalización hacia zeolitas del hidrogel precursor.

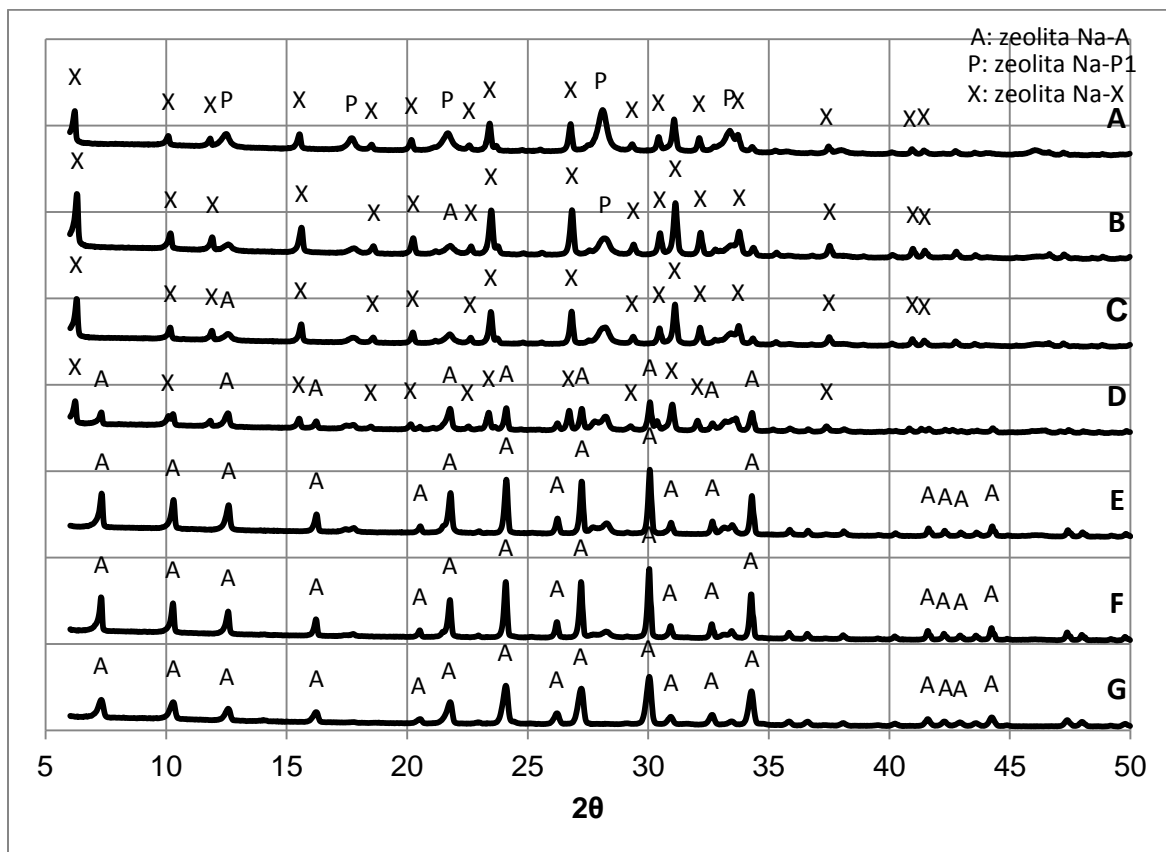
- *Efecto de la relación másica entre donador de silicatos (sílice precipitada) y el donador de aluminatos (pseudohemita)*

La figura 3-13 reporta los espectros de difracción de rayos X de los materiales obtenidos en los experimentos de zeolitización indirecta de la materia prima ZEF-01, ZEF-02, ZEF-03, ZEF-04, ZEF-05, ZEF-06, ZEF-07, realizados con el fin de evaluar el efecto de la relación másica entre el donador de silicatos y el donador de aluminatos sobre el tipo de zeolita obtenido. La evaluación de los espectros de los sólidos ZEF-01, ZEF-02 y ZEF-03, preparados con una relación de precursores de 0.4, 0.8 y 1.2 respectivamente, confirmó la presencia de zeolita tipo Na-A en los tres materiales sintetizados; la ausencia de bandas adicionales en estos espectros corrobora la síntesis exclusiva de la zeolita bajo las condiciones experimentales usadas en este grupo de experimentos. La cristalización del gel precursor hacia una zeolita tipo Na-A en esta secuencia de ensayos fue favorecida por la concentración baja de silicatos aportadas por la sílice solubilizada y controlada mediante la relación másica de donores. Esta concentración baja llevó a la

formación de especies silicato tipo D4R proclives a la organización en zeolita tipo Na-A [8, 32, 33].

La asignación del espectro de difracción del material obtenido en el ensayo ZEF-04, con una relación de precursores 1.6, mostró la formación de una mezcla de zeolitas tipo Na-X y Na-A. Las síntesis ZEF-05 y ZEF-06, efectuadas con relaciones 2.4 y 2.8, respectivamente, produjeron zeolitas tipo Na-X y el experimento ZEF-07, con relación 3.2, condujo a la formación de mezclas de zeolitas tipo Na-X y Na-P1 [8].

Figura 3-13. Espectros de difracción de rayos X de los experimentos ZEF-01 (G), ZEF-02 (F), ZEF-03 (E), ZEF-04 (D), ZEF-05 (C), ZEF-06 (B) y ZEF-07 (A).



La tabla 3-4 contiene la composición de los sólidos ZEF-02, ZEF-03, ZEF-05 y ZEF-07 determinada mediante fluorescencia de rayos X; esta tabla también reporta la relación de óxido de silicio a óxido de aluminio de las zeolitas sintetizadas en los ensayos referidos. La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inferior a 2, de los materiales reportados en la tabla, confirma la clasificación de las zeolitas producidas como de bajo contenido de síliceo. Esta categoría

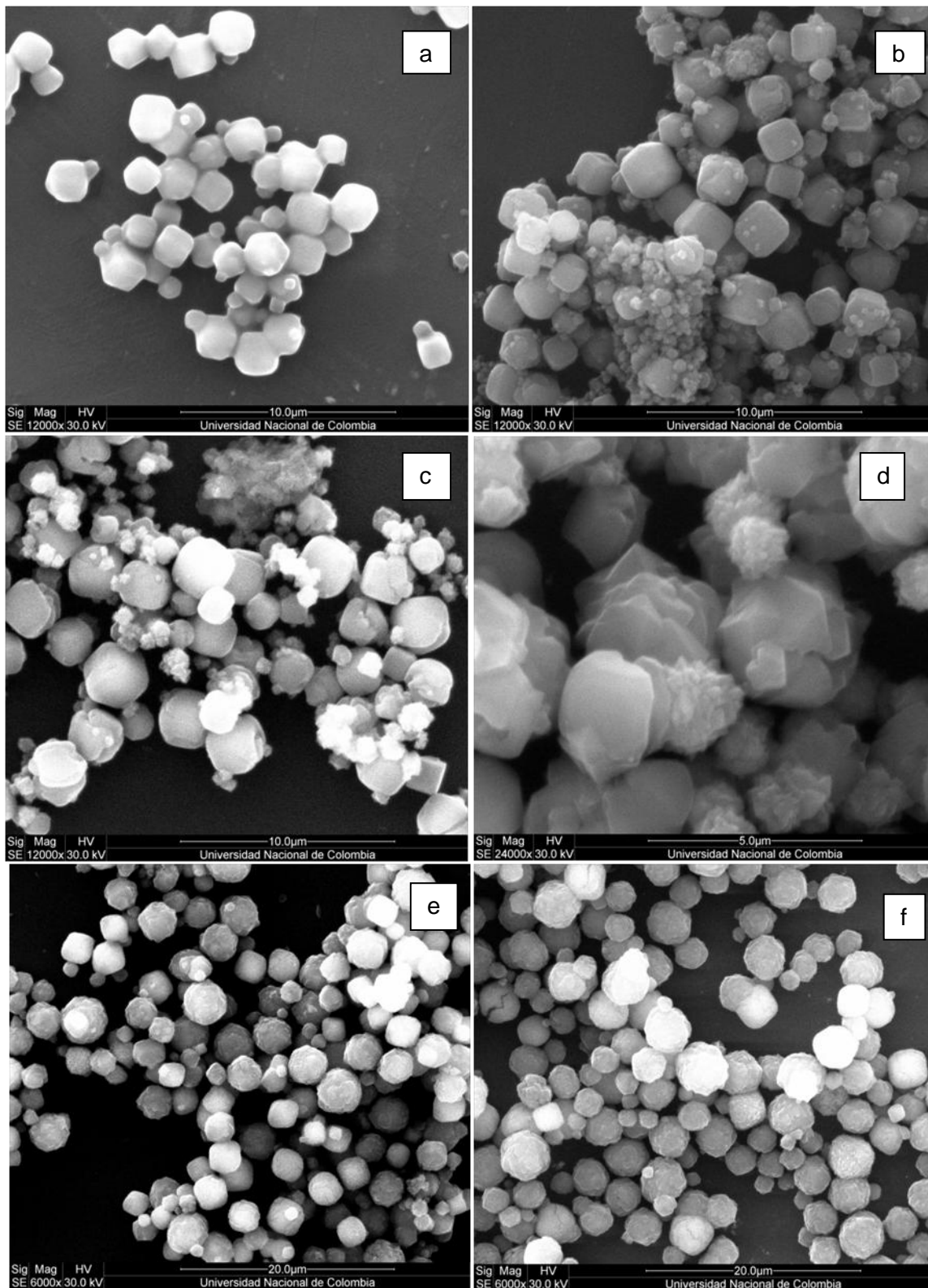
de la clasificación basada en la relación Si/Al abarca las zeolitas Na-X, Na-A y Na-P1, lo cual es coherente con la asignación del tipo de zeolitas realizada mediante el espectro de difracción de rayos X^[5].

Tabla 3-4. Composición cuantitativa de los materiales sintetizados bajo las condiciones experimentales ZEF-02, ZEF-03 ZEF-05 y ZEF-07

Elemento o compuesto	Experimento			
	ZEF-02	ZEF-03	ZEF-05	ZEF-07
SiO ₂	43.018	45.528	49.345	50.272
Al ₂ O ₃	36.318	34.135	31.772	31.108
Na ₂ O	20.388	19.969	18.27	17.872
Fe ₂ O ₃	0.116	0.234	0.39	0.468
TiO ₂	0.103	0.118	0.171	0.2118
K ₂ O	0.016	0.015	0.025	0.062
Si/Al	1.03	1.17	1.36	1.43

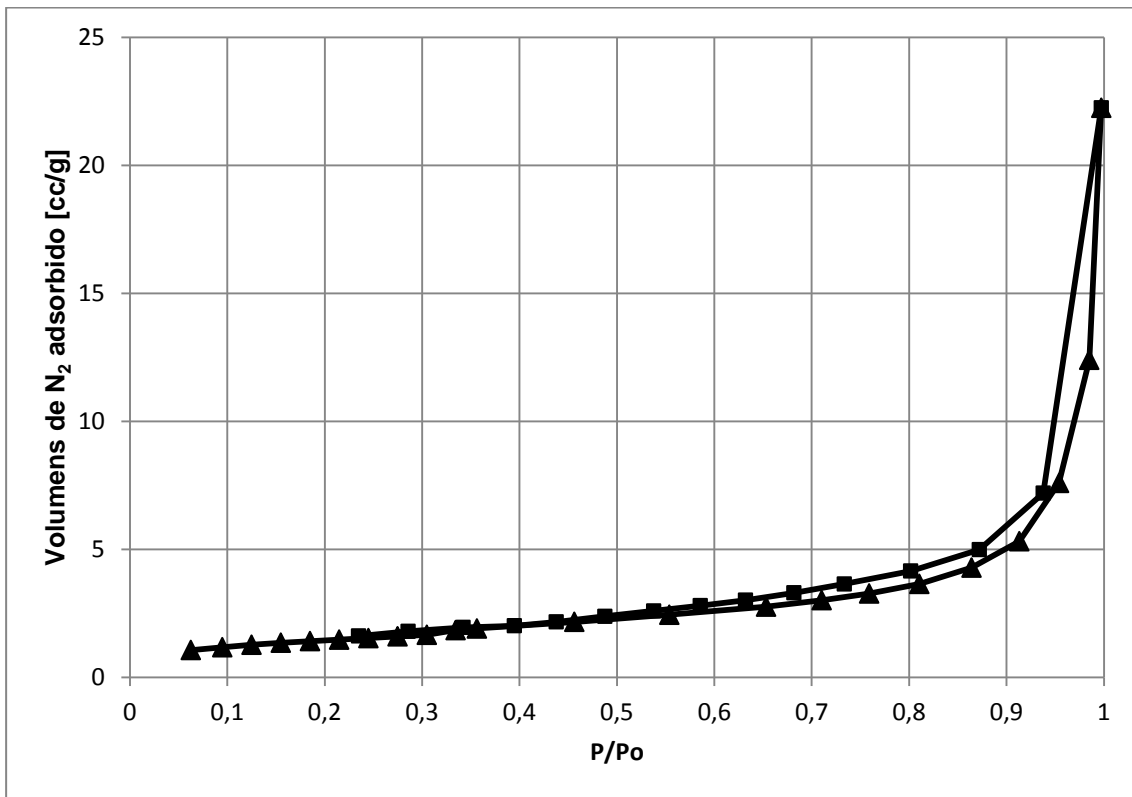
Micrografías de los materiales ZEF-01 a ZEF-06, obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y reportadas en la figura 14, permiten apreciar las características morfológicas de las zeolitas sintetizadas. Los sólidos ZEF-01, ZEF-02 y ZEF-03 (imágenes a, b y c) muestran una morfología cúbica consistente con la desplegada por la zeolita tipo LTA. El experimento ZEF-04 (imagen d) produjo sólidos con morfología similar a la de una mora, la cual es característica de la zeolita Na-X. Los materiales de los experimentos ZEF-05 y ZEF-06 (imágenes e y f) exhiben morfologías octaédricas entrecruzadas debido a fenómenos de maclado; esta morfología es típica de las zeolita con marco estructural FAU^[9, 33].

Figura 3-14. Micrografías de las zeolitas sintetizadas bajo las condiciones experimentales de los ensayos ZEF-01 (a), ZEF-02 (b), ZEF-03 (c), ZEF-04 (d), ZEF-05 (e) y ZEF-06 (f)



La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno realizada al material sintetizado en el experimento ZEF-02 y reportada en la figura 3-15, se ajusta al tipo producido por materiales no porosos. Esta forma de la isoterma se atribuye a la diferencia de los diámetros de la boca del poro de la zeolita tipo Na-A (4.1 \AA) y de la molécula de nitrógeno (4.5 \AA). El tamaño de boca de de poro inferior no permite la difusión efectiva del N_2 en la estructura microporosa del material, lo que conlleva a una condición aparente de falta de microporosidad en el sólido^[34, 35].

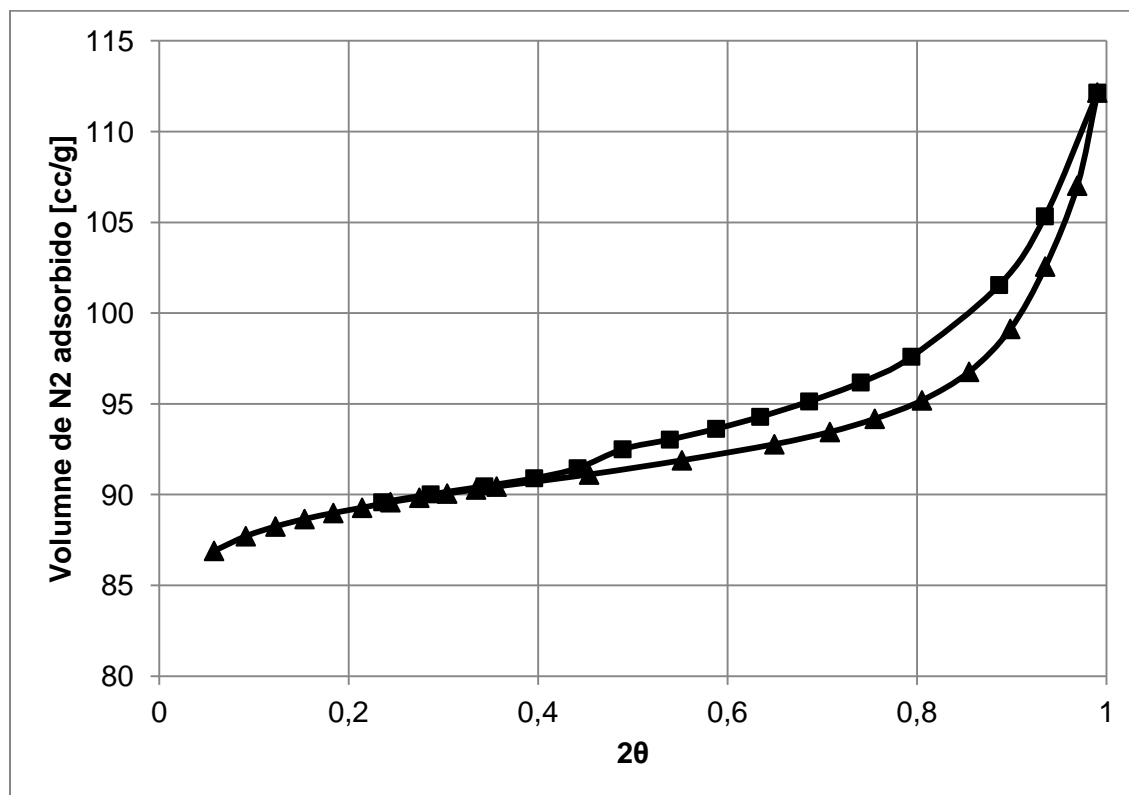
Figura 3-15. *Isoterma de adsorción (▲)- desorción (■) de nitrógeno, para la zeolita Na- A sintetizada bajo las condiciones experimentales del ensayo ZEF-02.*



La figura 3-16 muestra la isoterma de adsorción-desorción de la zeolita tipo Na-P1 sintetizada bajo las condiciones experimentales del ensayo ZEF-07. La zeolita tipo Na-P1 presenta un marco estructural tipo GIS el cual posee poros con estructuras tipo D8R, que vistas en el plano $[100]$ tiene una forma elíptica con un eje menor que mide alrededor de 3.1 \AA ; esta medida no permite la entrada de la molécula de nitrógeno dentro de la estructura porosa de la zeolita, lo que trae como consecuencia que este material se comporte como un sólido no poroso y con baja área superficial en los análisis basados en

adsorción de nitrógeno. La figura también revela la presencia de histéresis a presiones reducidas relativamente altas producida por el fenómeno de condensación capilar intercristal^[34].

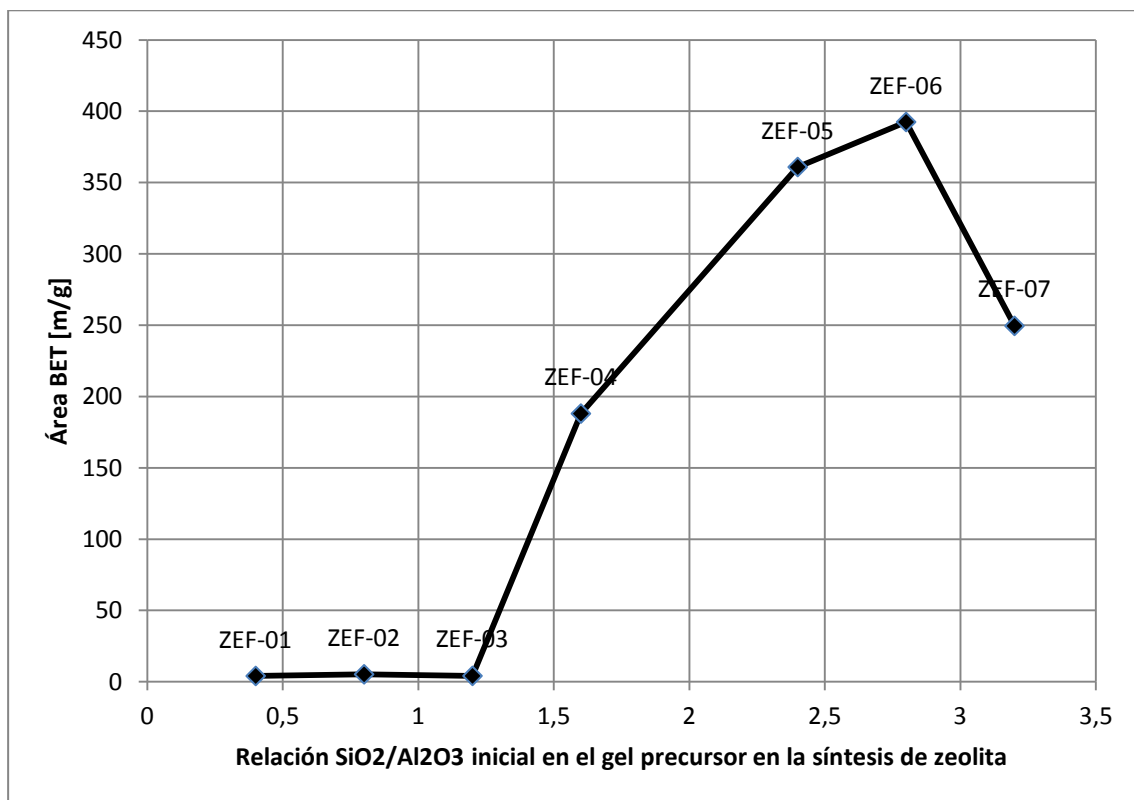
Figura 3-16. Isoterma de adsorción (▲)- desorción (■) de nitrógeno para la zeolita Na- P1 sintetizada bajo las condiciones experimentales del ensayo ZEF-07.



La figura 3-17 expone la relación entre el área BET de las zeolitas sintetizadas bajo las condiciones experimentales de los ensayos ZEF-01 a ZEF-07 y la relación de óxido de silicio a óxido de aluminio utilizada para preparar el hidrogel precursor de la zeolita. La figura muestra áreas superficiales bajas, del orden de 5 m²/g, para los sólidos sintetizadas a partir de hidrogeles con relaciones 0.4, 0.8 y 1.2 (experimentos ZEF-01, ZEF-02 y ZEF-03, respectivamente), los cuales cristalizaron en zeolita tipo Na-A; este tipo de zeolita presenta áreas superficiales bajas en pruebas de adsorción de nitrógeno debido a las características morfológicas comentadas previamente. El material sintetizado en el experimento ZEF-04, con una relación de óxido de silicio a óxido de aluminio de 1.4, presentó un área BET del orden de 190 m²/g; la magnitud de esta área BET se asocia a la presencia de la zeolita tipo Na-X en la mezcla Na-A y Na-X

producidas en este ensayo. La zeolita tipo Na-X presenta un marco estructural tipo FAU caracterizado por poros con estructura D12R y diámetros de 7.3 Å; este diámetro de poro permite la entrada de la molécula de nitrógeno durante la sortometría, permitiendo la evaluación del área microporosa interna del material. Las zeolitas sintetizadas en los experimentos ZEF-05 y ZEF-06 con relaciones de óxido de silicio a óxido de aluminio en el gel precursor de 2.4 y 2.8, respectivamente, presentan las mayores áreas superficiales; este resultado es producido por la presencia exclusiva de zeolitas tipo Na-X en los materiales obtenidos^[36]. Debido a que el sólido producido por el experimento ZEF-07 es una mezcla de las zeolitas tipo Na-X y Na-P1, el área superficial del material obtenido es inferior a la de los sólidos constituidos exclusivamente por zeolitas tipo Na-X.

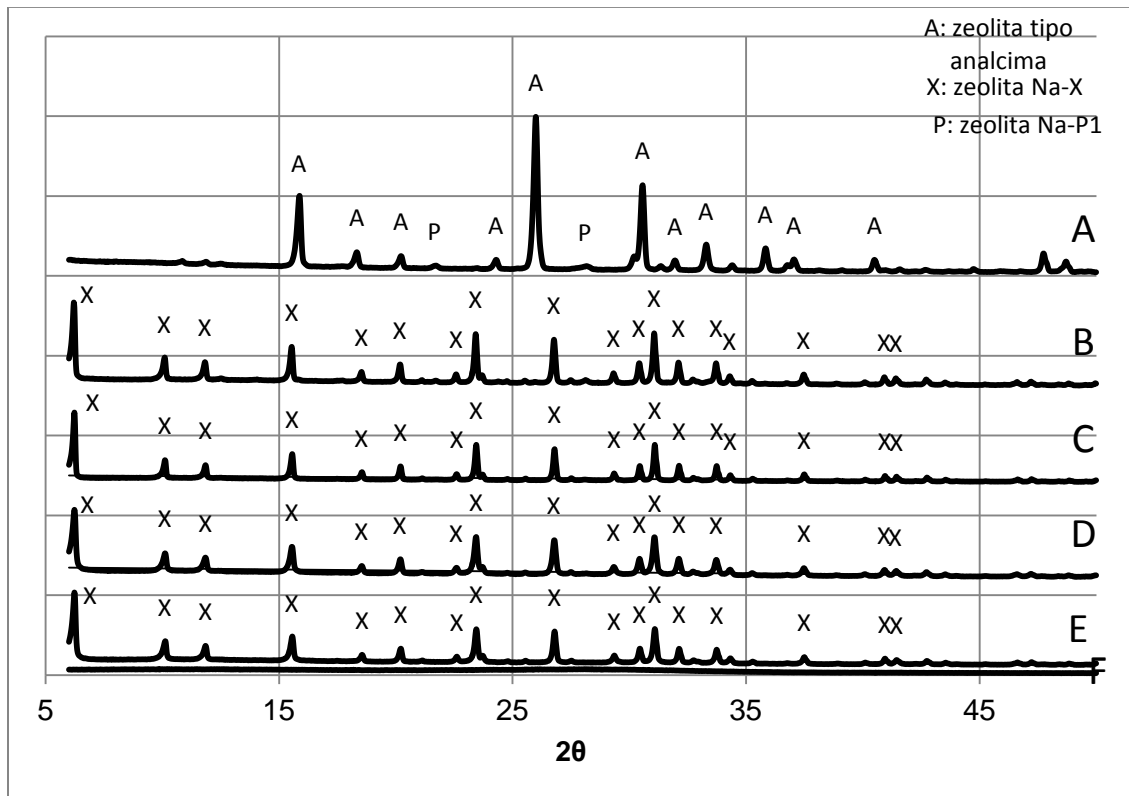
Figura 3-17. Área BET vs relación de óxido de silicio a óxido de aluminio en el hidrogel precursor en la síntesis de zeolitas para los experimentos ZEF-01 a ZEF-07



- **Efecto de la temperatura de cristalización del hidrogel precursor**

La temperatura de cristalización del hidrogel precursor tiene un efecto dual en el proceso de síntesis de zeolitas debido a su injerencia directa tanto en la cinética de los procesos de disolución y cristalización como en los equilibrios físicos y químicos presentes, todos ellos conducentes a un tipo de zeolita.

Figura 3-18. Espectros de difracción de rayos X de los experimentos ZEF-12 (F), ZEF-08 (E), ZEF-09 (D), ZEF-10 (C), ZEF-11(B) y ZEF-19 (A).



La figura 3-18 muestra los espectros de difracción de rayos X de los experimentos ZEF-08, ZEF-09, ZEF-10, ZEF-11, ZEF-12 y ZEF-19 efectuados bajo diferentes temperaturas de cristalización del hidrogel precursor. La comparación de estos espectros con patrones de difracción de materiales zeolíticos permite la asignación de los siguientes tipos de zeolitas a los sólidos producidos a partir del hidrogel precursor: i) zeolita tipo Na-X para los sólidos ZEF-08, ZEF-09, ZEF-10 y ZEF-11, ii) zeolita tipo analcima como fase predominante y zeolita tipo Na-P1 como fase secundaria para los sólidos ZEF-19,

obtenidos a 150 °C y iii) material amorfo para los sólidos ZEF-12, producidos a 60 °C [37, 38].

La figura 3-19 muestra micrografías de las zeolitas sintetizadas en los experimentos ZEF-08, ZEF-09, ZEF-10, ZEF-11 y ZEF-19, adquiridas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La imagen del sólido producido en la síntesis ZEF-12 (figura a) muestra un material amorfo; la imagen b, correspondiente al material sintetizado bajo las condiciones del experimento ZEF-08, revela la formación de cristales de zeolita Na-X de tamaños cercanos a los 5 μm . Las imágenes c y d de las zeolitas sintetizadas en los experimentos ZEF-09 y ZEF-10, respectivamente, muestran una definición más clara de los cristales de zeolita Na-X obtenidos; el diámetro de partícula promedio está alrededor de 5 μm . La zeolita sintetizada en el experimento ZEF-11 (imagen e) presenta la morfología típica de la zeolita tipo Na-X. La figura f muestra cristales de zeolita tipo analcima sintetizada bajo las condiciones del experimento ZEF-19 a la temperatura de 150 °C.

La figura 3-20 muestra la relación entre el área superficial BET del material sintetizado en los experimentos ZEF-08, ZEF-09, ZEF-10, ZEF-11, ZEF-12 y ZEF-19 y la temperatura a la cual se llevó a cabo cada una de las síntesis. La figura presenta concordancia con los resultados de la difracción de rayos X realizadas a los materiales de los experimentos mencionados previamente. El área superficial del material amorfo producido en el experimento ZEF-12 es baja. Los sólidos de los experimentos ZEF-08, ZEF-09, ZEF-10 y ZEF-11, con estructura de zeolita tipo Na-X, muestran áreas superficiales superiores a 500 m^2/g ; este tipo de zeolita presenta áreas superficiales altas gracias a las características morfológicas expuestas en la sección anterior. El material zeolítico tipo analcima sintetizado en el experimento ZEF-19, bajo una temperatura de 150°C, exhibe un área superficial muy baja. La zeolita tipo analcima tiene poros irregulares formados por estructuras D8R; estos poros vistos desde el plano [110] tienen una forma elíptica con un eje menor que mide en promedio 1,6 Å, lo cual impide la difusión de la molécula de nitrógeno en la red interna de los cristales de esta zeolita. Estas características estructurales hacen que la analcima se comporte como un material no poroso con áreas superficiales muy bajas [39].

Figura 3-19. Morfología obtenida mediante SEM de las zeolitas sintetizadas bajo las condiciones experimentales de los ensayos ZEF-012 (imagen a), ZEF-08 (imagen b), ZEF-09 (imagen c), ZEF-10 (imagen d), ZEF-11 (imagen e) y ZEF-19 (imagen f)

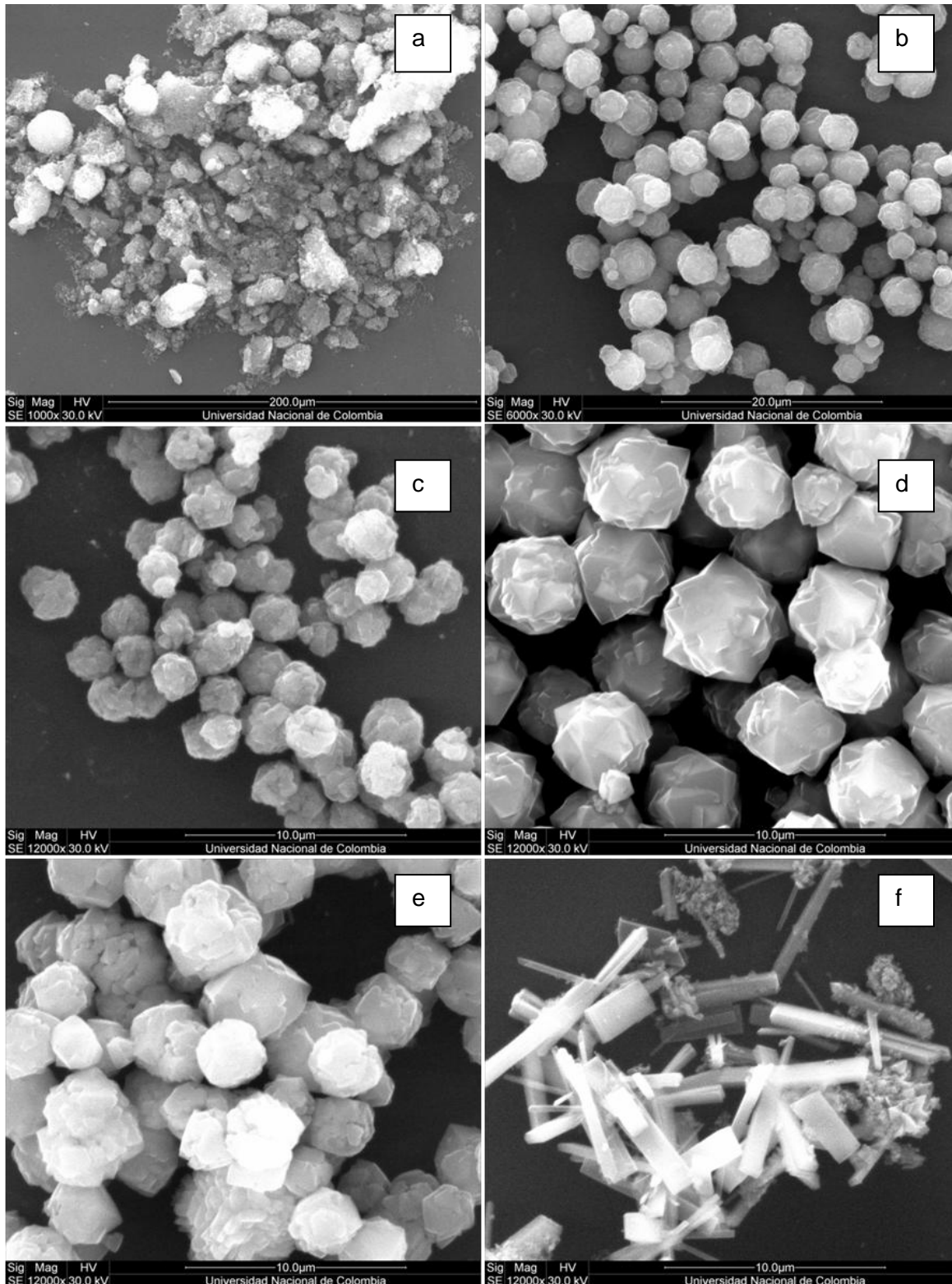
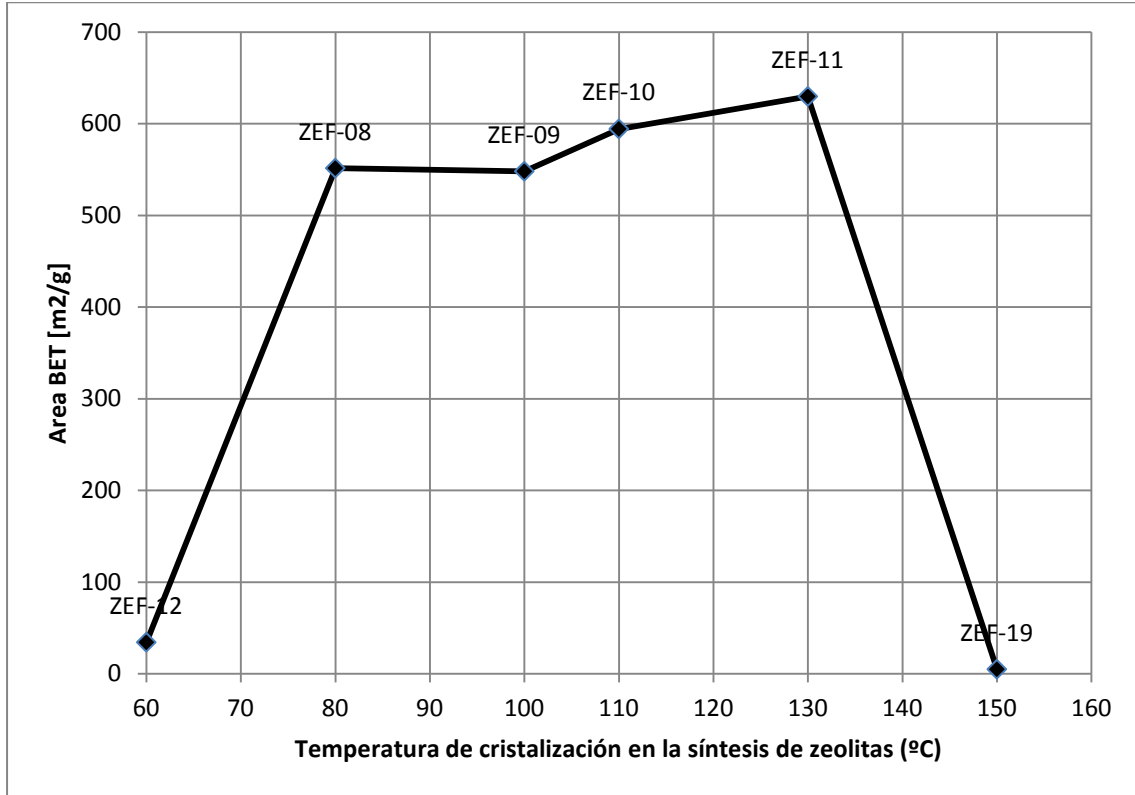


Figura 3-20. Área BET vs Temperatura de cristalización de las zeolitas sintetizadas bajo las condiciones experimentales de los ensayos ZEF-08, ZEF-09, ZEF-10, ZEF-11, ZEF-12 y ZEF-19

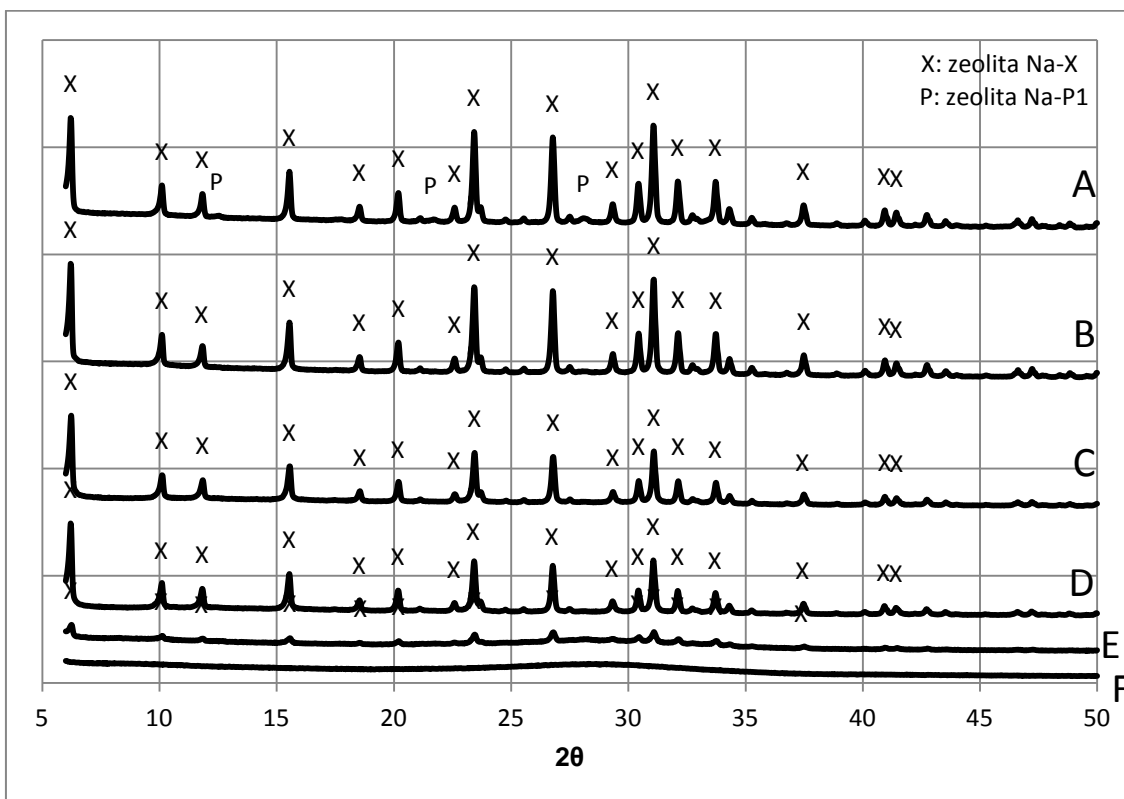


- **Efecto del tiempo de cristalización**

La figura 3-21 muestra los espectros de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos en los experimentos ZEF-13 a ZEF-18, enfocados en el efecto del tiempo de cristalización hidrotérmico del hidrogel precursor sobre el tipo de zeolita obtenido. El sólido ZEF-17, cristalizado durante 3 horas, carece de estructura cristalina. El espectro del material obtenido en el experimento ZEF-18, envejecido durante 7 horas, muestra un desarrollo incipiente de la estructura cristalina tipo zeolita Na-X a partir del hidrogel precursor amorfo. Los espectros de los materiales ZEF-13, ZEF-14 y ZEF-15, con tiempos de cristalización de 13, 24 y 36 horas, respectivamente, muestran un material cristalino consolidado con estructura de zeolita tipo Na-X; la presencia de bandas definidas alrededor de las 13 horas establece este tiempo como la referencia de la conversión completa del hidrogel amorfo en material zeolítico. El espectro del material sintetizado bajo las condiciones experimentales del ensayo ZEF-16 presenta una mezcla de zeolitas

tipo Na-X y Na-P1; debido a la presencia de pocos picos de la zeolita Na-P1 en este espectro, este resultado sugiere el inicio de la transición de fases entre la zeolita tipo Na-X y la zeolita tipo Na-P1 [5, 40].

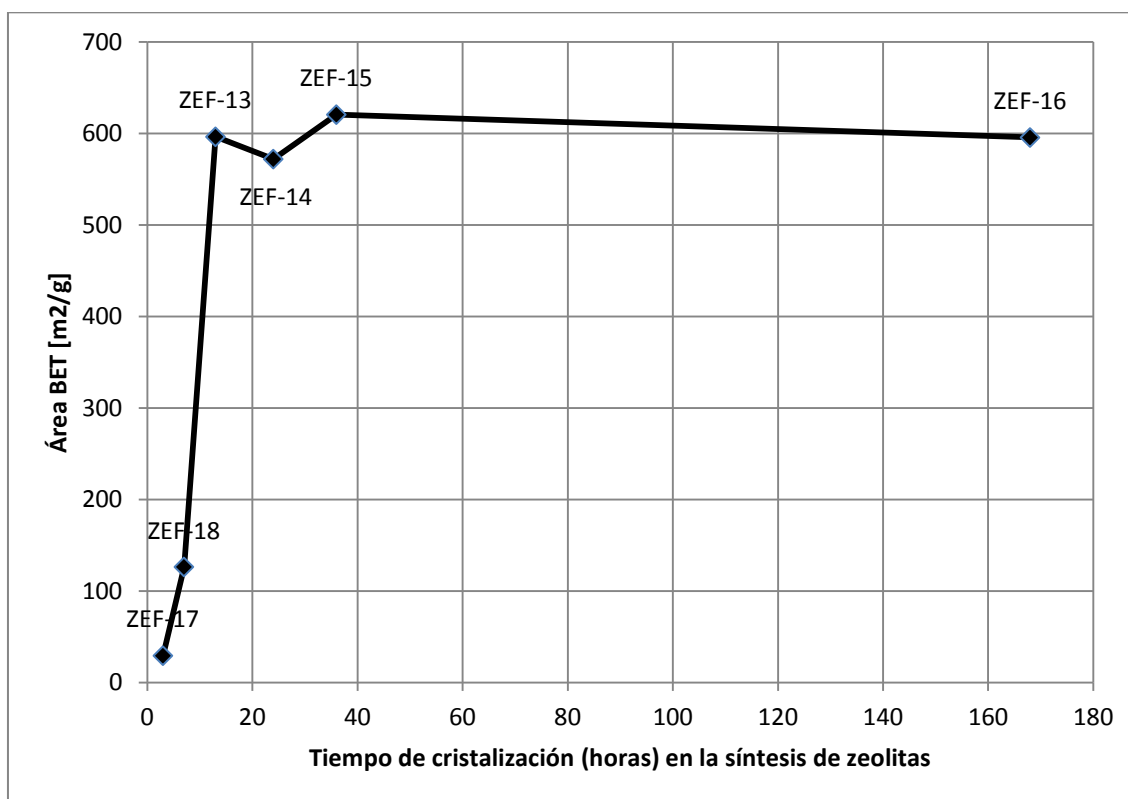
Figura 3-21. Espectros de difracción de rayos X de los experimentos ZEF-17 (F), ZEF-18 (E), ZEF-13 (D), ZEF-14 (C), ZEF-15 (B) ZEF-16 (A).



La figura 3-22 expone la relación entre el área BET y el tiempo de cristalización de hidrogel precursor para los ensayos ZEF-13 a ZEF-18. La tendencia de la relación es consistente con los espectros de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos en estos experimentos. El sólido amorfo ZEF-17, cristalizado durante 3 horas, exhibe un área superficial despreciable. El sólido ZEF-18, el cual tuvo un tiempo de cristalización de 7 horas y está compuesto por una mezcla de gel precursor amorfo y zeolita Na-X, presenta un área superficial alrededor de 200 m²/g; este aumento en el área superficial se debe a la presencia de cristales de zeolita Na-X en el material. Los sólidos ZEF-13, ZEF-14 y ZEF-15, expuestos a tiempos de cristalización de 13, 24 y 36 horas, respectivamente, y conformados por zeolita Na-X, presentan áreas superficiales alrededor de 600 m²/g. El

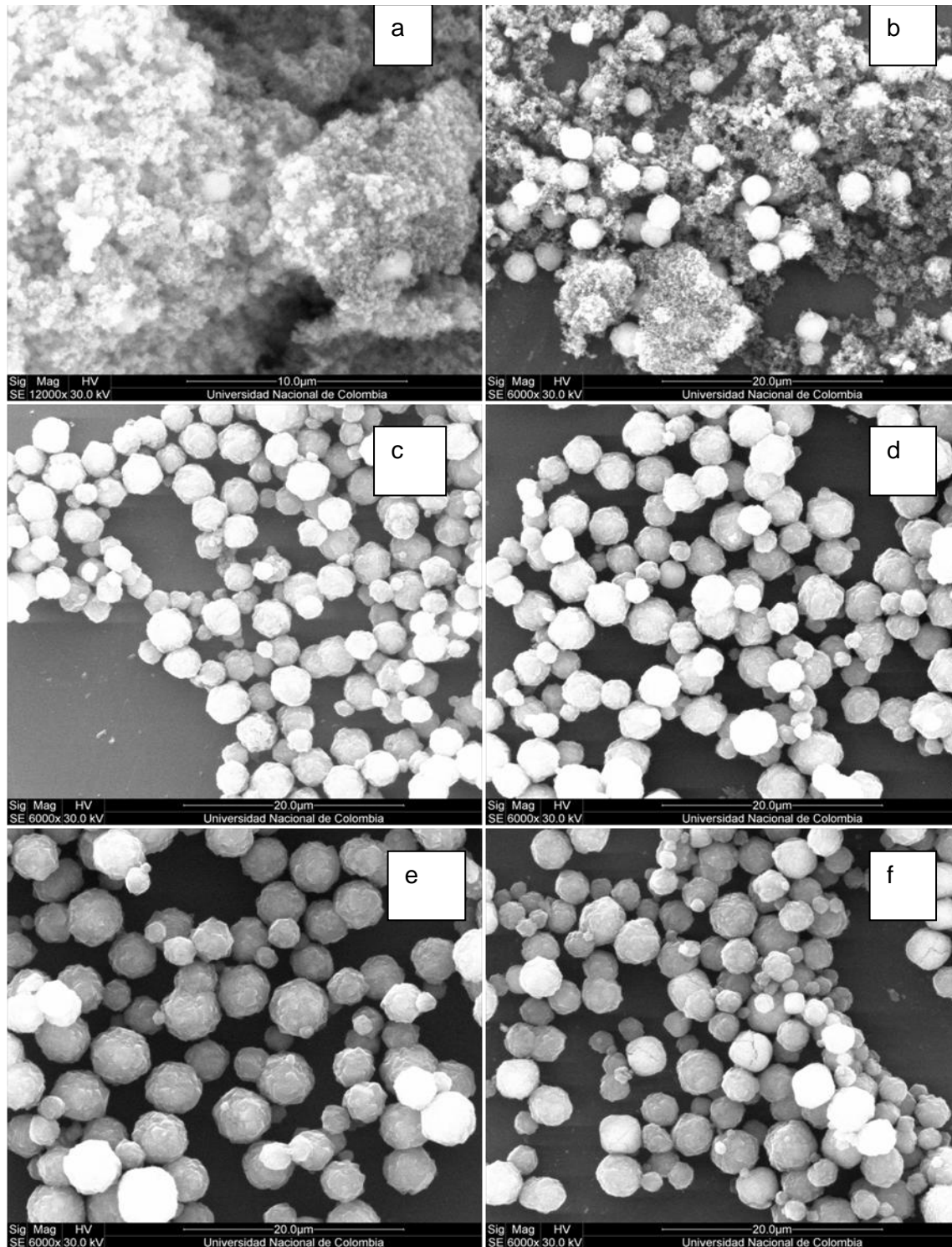
sólido ZEF-16, con tiempo de cristalización de 168 horas y constituido por una mezcla de zeolitas tipo Na-X y Na-P1, muestra una disminución en el área superficial con respecto a los experimentos ZEF-13, ZEF-14 y ZEF-15; esta disminución puede atribuirse a la presencia de zeolita Na-P1.

Figura 3-22. Área BET vs tiempo de cristalización de las zeolitas sintetizadas bajo las condiciones experimentales de los ensayos ZEF-13, ZEF-14, ZEF-15, ZEF-16, ZEF-17 y ZEF-18



La figura 3-23 contiene las imágenes del estudio morfológico de los sólidos producidos en los experimentos ZEF-13 a ZEF-18 realizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La secuencia temporal de las imágenes a partir del tiempo de cristalización de 3 horas, presenta la evolución de la fase cristalina de la zeolita tipo Na-X durante el proceso de zeolitización. La imagen del material a las tres horas de cristalización (a) revela características morfológicas indefinidas propias del gel precursor amorfo presente en el sólido. La imagen para las 7 horas de envejecimiento (b) presenta cristales de zeolita embebidos en la matriz amorfa del gel. Las figuras siguientes (c, d, y e) muestran morfologías definidas típicas de la zeolita tipo Na-X. En la imagen f

Figura 3-23. Morfología obtenida mediante SEM de las zeolitas sintetizadas bajo las condiciones experimentales de los ensayos ZEF-17 (imagen a), ZEF-18 (imagen b), ZEF-13 (imagen c), ZEF-14 (imagen d), ZEF-15 (imagen e) y ZEF-16 (imagen f)



predominan morfologías típicas de la zeolita tipo Na-X, marcando el carácter incipiente de la transición de fases entre la zeolita Na-X y la zeolita Na-P1.

3.5 Ensayos de remoción de plomo de soluciones acuosas

Las zeolitas sintetizadas tienen potencial para remover metales pesados por medio del mecanismo de intercambio catiónico. Dos experimentos se realizaron con el fin de medir de esta propiedad de los materiales sintetizados.

La cantidad de catión de plomo (Pb^{2+}) retirado de la solución acuosa se expresó como porcentaje de remoción de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$\%remoción = \frac{Q_i - Q_e}{Q_i} \times 100 \quad (2)$$

Donde:

Q_i =concentración inicial.

Q_e = concentración al tiempo t.

Las figura 3-24 muestra los puntos cinéticos del experimento RDP-01. En la figura se observa la zeolita Na-X es capaz de remover todo el plomo presente en la solución en un período de tiempo alrededor de los 20 minutos.

La figura 3-25 muestra los puntos cinéticos del experimento RDP-02; ésta muestra características similares con el experimento RDP-01, como la remoción total del plomo inicial en la solución acuosa y el hecho que la remoción total toma un tiempo no mayor a 20 minutos.

Figura 3-24. Porcentaje de remoción de Pb^{+2} vs tiempo de intercambio para concentración inicial de 23 ppm de nitrato de plomo.

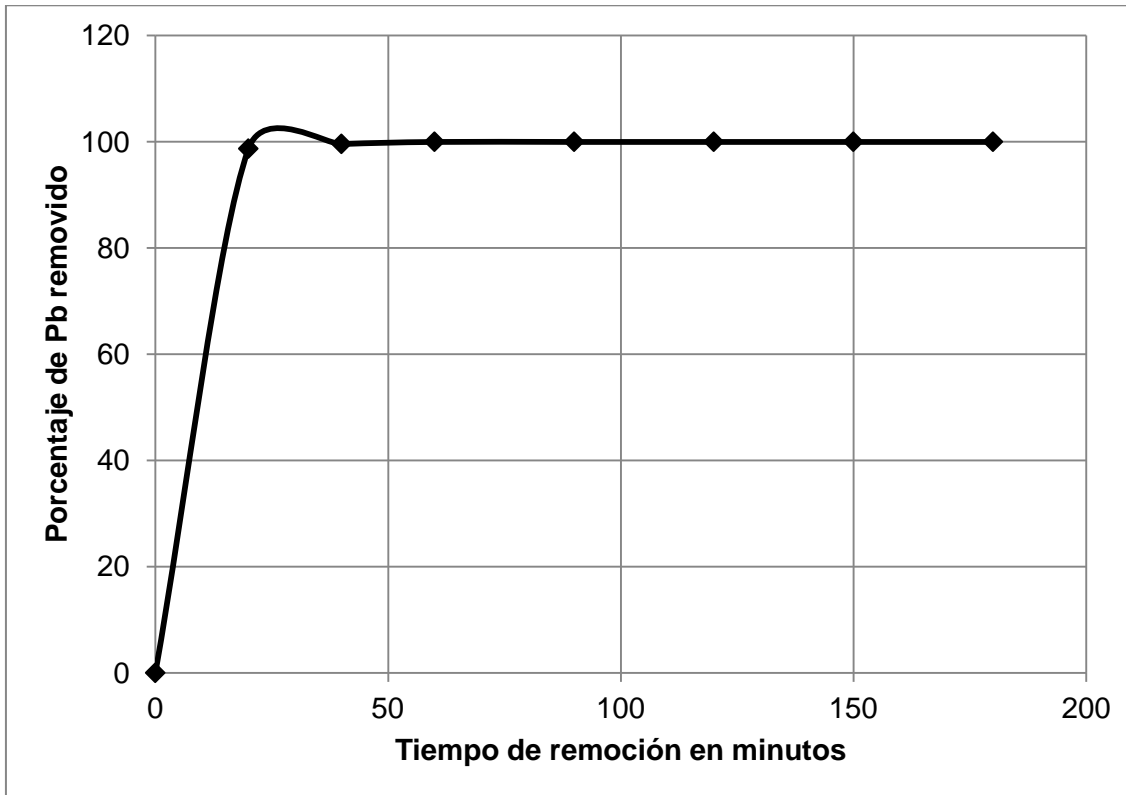
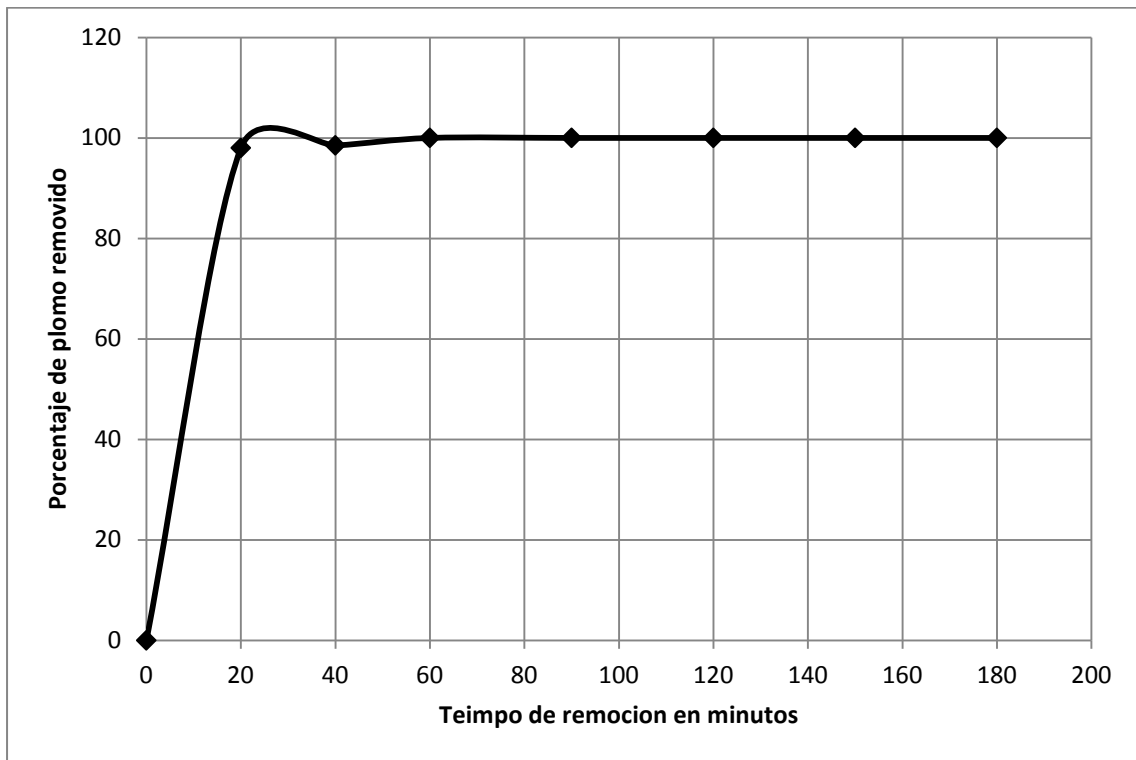


Figura 3-25. Porcentaje de remoción de Pb^{+2} vs tiempo de intercambio para concentración inicial de 47 ppm de nitrato de plomo.



4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

La transformación del material de cantera en zeolitas Na-A, Na-X, Na-P1, cancrinita y analcima, a través de procesos de zeolitización directos e indirectos constituye una valoración efectiva del material como materia prima en la síntesis de productos con valor agregado.

La obtención de las zeolitas Na-A, Na-X, Na-P1, cancrinita y analcima a través de procesos de zeolitización directos e indirectos del residuo minero rico en óxidos de silicio presenta opciones viables de aprovechamiento económico del dicho residuo.

La conversión directa del material hacia zeolitas de importancia tecnológica en la remoción de metales pesados, encuentra su mayor dificultad en las condiciones alcalinas fuertes (pH superior a 14) que deben emplearse en la digestión para solubilizar las especies aniónicas de silicio, con el fin de hacerlas disponibles en la fase acuosa y producir la heterocondensación del gel precursor hacia zeolita. Como resultado de las condiciones empleadas (temperatura de 180 °C y soluciones fuertemente básicas) el material obtenido fue una zeolita tipo analcima la cual presenta valor agregado inferior al de los materiales Na-X y Na-A.

La digestión básica para la producción de silicato de sodio que se realiza al material de cantera, debe hacerse bajo condiciones fuertemente básicas, con el fin de aumentar el aprovechamiento del material en su mayor extensión, la relación másica para obtener un buen aprovechamiento fue determinada experimentalmente en 1:1 material de cantera/ hidróxido de sodio.

La zeolitización directa del material de cantera es posible, sin embargo, bajo las condiciones de proceso suficientes para solubilizar el material, es decir 180°C y 72 horas de reacción, las zeolitas obtenidas son analcima y cancrinita.

La relación másica entre óxido de silicio y óxido de aluminio en la preparación del gel precursor en la síntesis de zeolitas, la temperatura y el tiempo de cristalización, desempeñan un gran papel cuando se desea obtener una zeolita u otra, así pues, estos tres parámetros se deben ubicar bajo un buen mapa con el fin de obtener la zeolita deseada; experimentalmente se observó que solo con cambiar una de estas variables manteniendo la demás constantes, se generan cambios significativos en la morfología y propiedades de la zeolita sintetizada, resulta entonces significativo concluir que es necesario concatenar de manera adecuada las variables de proceso para obtener la zeolita requerida. Esto sin importar si el proceso de zeolitización es directo o indirecto.

Experimentalmente se determinó que la sortimetría con nitrógeno sirve como herramienta cualitativa en la caracterización de materiales sintetizados en proceso de zeolitización, mas no es bien recibida como análisis cuantitativo, debido a la imposibilidad de realizarse mediciones fidedignas con esta técnica para zeolitas como la zeolita Na-A o Na-P1.

La Zeolita tipo FAU sintetizada bajo las condiciones de 110 °C, 20 horas de cristalización y una relación másica en la preparación del gel precursor $2.8\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 68\text{H}_2\text{O}$, tiene un potencial en la remoción de metales pesados de soluciones acuosas, puesto que 100 mg de zeolita fueron suficientes para retener 70 ppm de plomo en 100 ml de solución de nitrato de plomo.

4.2 Recomendaciones

Debido a la composición del residuo minero que incluía cationes de hierro, una etapa posterior de investigación de la zeolitización debe incluir la comparación de los resultados con un material decationizado previamente, esto con el fin de establecer si la presencia de cationes metálicos tiene alguna influencia en el proceso y curso de la zeolitización. Si los resultados comparativos muestran incidencia del hierro en los proceso de nucleación y crecimiento cristalino de las zeolitas, sería interesante evaluar el efecto de otros cationes metálicos diferentes tales como níquel, cobalto, etc.

Teniendo en cuenta que la remoción de plomo que se realizó en una solución acuosa sintetizada en laboratorio, presento un buen comportamiento; en una posterior etapa investigativa sería de interés estudiar el comportamiento de la remoción de metales pesados por parte de zeolitas en aguas industriales que tienen comportamientos mucho más complejos que una solución sintética, y determinar si las zeolitas son una verdadera opción para la descontaminación de fuentes hídricas.

Adicional al punto anterior y con la idea en mente que la remoción de metales pesados se realiza por intercambio catiónico, puede ser un tema interesante evaluar alternativas de aprovechamiento o la disposición de estas zeolitas ricas en metales pesados.

A. Anexo: Análisis de resultados de la producción de gel de sílice.

Gel de sílice

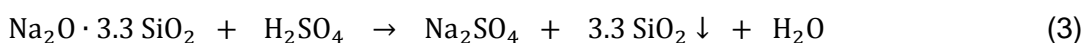
El gel de sílice cuya fórmula general es $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, es un sólido amorfo microporoso y de alta área superficial (300-1000 m^2/g). La estructura de este sólido está dada por una red aleatoria interconectada de silicatos polimerizados, estos polímeros forman estructuras esferoidales llamadas micelas, cuyos diámetros oscilan entre 2-10 nm de diámetro; las propiedades de este sólido dependen de la estructura, la química y la agregación de las micelas.

La capacidad de controlar las propiedades del gel de sílice, su área superficial, y la microporosidad, en el proceso de manufactura de la misma, ha hecho que el gel de sílice tenga un amplio abanico de usos; dentro de ellos tenemos por ejemplo su uso como adsorbente de agua, como aditivo en las cremas dentales, como medio para columnas de cromatografía, como soporte de catalizadores entre otros.

El desarrollo de la industria del gel de sílice inició con el trabajo de Thomas Graham en 1861, la producción a gran escala comenzó en 1919 gracias al proceso inventado por Patrick, pero fue gracias a los adelantos tecnológicos para determinación de características del gel de sílice y al desarrollo comercial que grandes comportamientos claves de este material han podido ser descubiertos.

Estructura y propiedades

El gel de sílice generalmente se produce por medio de la neutralización de una solución de ácido (la mayoría de procesos utiliza ácido sulfúrico) con silicato de sodio por medio de la siguiente reacción:



La neutralización del silicato genera la polimerización de los grupos SiO_4^{-4} de manera aleatoria formando micelas, estas micelas se forman en una fase líquida, creando un hidrosol.

La formación del gel comienza cuando las micelas inician a interactuar por medio de los enlaces de hidrógeno y eventualmente la condensación de partículas se hace notoria.

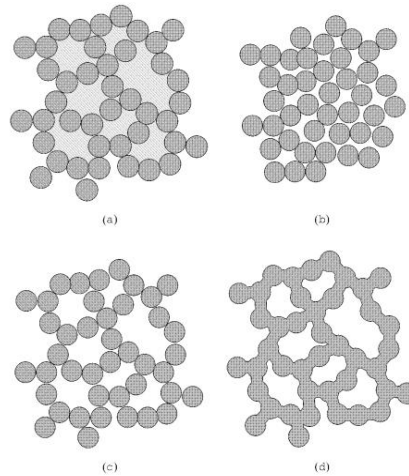
La velocidad de formación del gel depende de variables como la temperatura, el pH, la concentración de silicio; generando gran efecto en las propiedades finales del gel de sílice. La polimerización de los grupos SiO_4^{-4} , sigue incluso después de la formación del gel, aún así, esta polimerización genera un material amorfo, y esto se evidencia tanto en la falta de cristalinidad del material como en la densidad más baja con respecto, por ejemplo, al cuarzo. Las micelas están formadas en la parte interior por óxido de silicio y en la superficie por grupos silanol (Si-OH); el tamaño final de la micela está asociado con el área superficial del gel de sílice, así por ejemplo Ullmann menciona que una micela de 25 nm de diámetro produce un área superficial de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$.

Existen algunos pasos de gran importancia antes de la formación del gel; dentro de ellos se encuentra el lavado, que se hace generalmente con agua destilada con el fin de eliminar las sales disueltas que se puedan formar durante la neutralización del silicato; usualmente el paso a seguir es la maduración del gel en un medio acuoso, donde el sílice es ligeramente soluble, esto permite una nueva interacción entre las micelas, generando un reforzamiento en la red formada en el proceso de polimerización. Después del envejecimiento del hidrogel, el material es secado, este procedimiento tiene un efecto significativo sobre la estructura del material sintetizado, puesto que durante este proceso la tensión superficial del solvente puede encoger el volumen del gel y la estructura puede entonces colapsar para liberar estas tensiones residuales. Eventualmente se alcanza un punto donde la estructura ya no se encoge más, en este momento se obtiene un xerogel, sin embargo, cuando un material es secado sin que ocurra este tipo de fenómeno, es decir sin que experimente un encogimiento, el material es llamado aerogel; no obstante un secado rápido puede hacer que el encogimiento se reduzca, o agregar un líquido como etanol que aminore la tensión superficial del solvente, este efecto también se puede lograr con un calentamiento rápido; estos procesos sirven para la preservación del volumen de poro en la estructura ya que la estructura no colapsará en el procesos de secado, la figura A-1 muestra los diferentes tipos de gel de sílice que se pueden obtener

bajo las condiciones antes mencionadas. Algunos procesos adicionales como el secado con condiciones supercríticas para; debido a que bajo estas condiciones puede existir un intercambio entre el líquido que está en los poros con CO_2 , este afecta notablemente las propiedades porosas del material.

Otro método de producción del gel de sílice, es mediante la hidrólisis de un alcóxido de silicio con agua usando como catalizador una base o un ácido.

Figura A-1. Diferentes formas de gel de sílice: a) hidrogel, b) xerogel de densidad regular, c) aerogel, d) xerogel de densidad intermedia^[1].



Química superficial y estabilidad

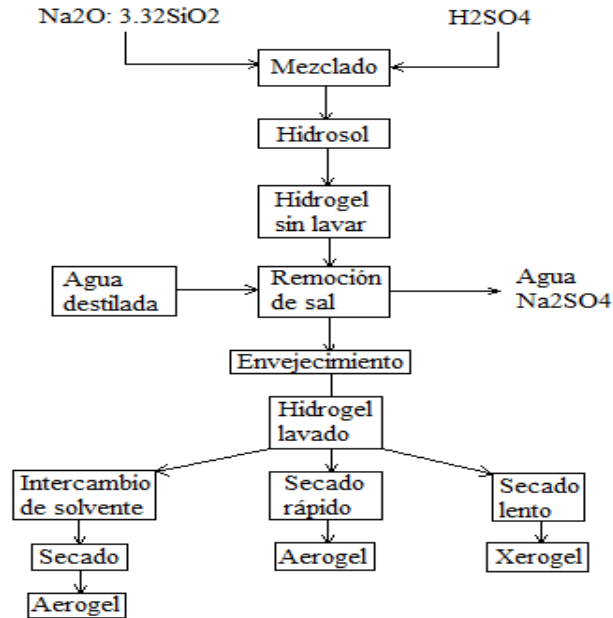
La microporosidad y las propiedades superficiales son de gran importancia para el gel de sílice, como se mencionó previamente, la superficie del gel de sílice está constituida por grupos silanol, con un pH de 6, y poseen punto isoeléctrico pH 2. Este tipo de superficie es hidrofílica y adsorbe humedad rápida y fácilmente; no obstante esta adsorción de humedad es de tipo reversible, ya que ésta puede ser desorbida a temperaturas entre 100 -200 °C. Aunque estos grupos silanol presentes en la superficie de sílice son difíciles de quitar, mediante condensación térmica a temperaturas de entre 600-800 °C se pueden transformar en grupos siloxano que son de naturaleza hidrófoba.

Producción

El gel de sílice es producido tradicionalmente por la neutralización de soluciones de silicato de sodio relativamente concentradas, sin embargo el silicato de sodio no es la única fuente de silicio que se utiliza, también se produce gel de sílice a partir de materiales como sílice coloidal, o por la hidrólisis de compuestos de silicio. La acidificación se realiza generalmente con ácidos como el sulfúrico, o el clorhídrico, y en temperaturas que oscilan entre 20 - 80 °C. Después de la neutralización se genera un hidrogel, este hidrogel se deja madurar alrededor de 3-5 horas, y se lava con agua para retirar las sales que se forman de la neutralización, posteriormente se seca primero con temperaturas entre 75-120 °C y luego se calcina a temperaturas de 300-400°C. La figura A-2 presenta esquemáticamente el proceso de producción de gel de sílice tomando como materias primas silicato de sodio y ácido sulfúrico.

Este proceso de producción se ha mantenido a lo largo del tiempo sin que le ocurran cambios notables en su estructura general, sin embargo en algunas etapas se han intentado procesos diferentes con el fin de generar nuevas propiedades o modificar algunas existentes, esto especialmente en características como la porosidad y el área superficial; uno de estos intentos es el envejecimiento del hidrogel bajo condiciones básicas con el fin de tener gel de sílice con diámetros y volúmenes de poro mayor^[2]. En la etapa de secado también se han hecho algunas modificaciones como secados rápidos para evitar el colapso de la estructura por la liberación de esfuerzos, producto del encogimiento; y generar gel de sílice con mayores volúmenes de poro^[41]. Otro cambio importante es el uso de condiciones supercríticas para el solvente del hidrogel, por ejemplo cuando tenemos etanol en el hidrogel, y se realiza secado con condiciones supercríticas, la estructura intercambia el etanol por CO₂; este permite la obtención gel de sílice con propiedades mecánicas mejoradas.

Aunque este tipo de cambios mejoren algunas propiedades, es importante tener en cuenta que la obtención de un buen hidrogel es fundamental para la preparación del gel de sílice, por eso a continuación se muestran algunos factores que influyen el hidrogel^[2].

Figura A-2. Esquema de producción de gel de sílice^[2].

Factores que controlan las características de gel de sílice

Las características del gel formado para la producción del gel de sílice dependen de las condiciones de cada una de las etapas entre la neutralización y la obtención del gel. Dentro de estos factores se encuentran^[3]:

- El tamaño de las partículas de sílice en el momento de la agregación en la red del gel.
- La concentración de las partículas de sílice en el momento de la agregación y la densidad de estas en la red de sílice.
- El pH, la concentración de sal formada durante la neutralización, la temperatura, y el tiempo de maduración o el tratamiento del hidrogel con líquidos como etanol.
- Presión o esfuerzos ejercidos sobre el hidrogel antes o durante el secado.
- Condiciones de temperatura, presión, pH, contenido de sal y la tensión superficial del solvente que está siendo evaporado en el proceso de secado.
- Temperatura, tiempo y tipo de atmósfera en la cual el gel es calentado antes del proceso de secado.

Efecto del tamaño de las partículas primarias y el pH

El efecto del tamaño de las partículas es muy importante porque este afecta el área superficial y el volumen de poro, dos de las características más importantes del gel de sílice. Cuando las partículas de partida están en un rango de 5 a 60 nm el gel de sílice obtenido tendrá un área superficial entre 50 y 500 m²/g, y el pH no tendrá un gran efecto, sin embargo esto solo ocurre cuando el gel de sílice es preparado a partir de sílice coloidal, pero como comúnmente el gel de sílice se produce por la polimerización de ácido silícico generado por la acidificación de silicato de sodio, las partículas que se empiezan a generar como precursores del hidrogel, tienen tamaños de 1-2 nm, y se crean en pH de 2, no obstante es necesario hacer crecer estas partículas para poder obtener gel de sílice de características superficiales aplicables, este tamaño se alcanza a pH de 6, por lo que se puede observar una marcada influencia del pH en la formación del gel. De este modo es recomendable empezar con ácido silícico, generado a pH 2-6, si se realizan polimerizaciones a mayores pH, el resultado es un gel con poca área superficial.

En el año 1947 Plank y Drake ^[42] llevaron a cabo experimentos para ver la influencia del pH en la estructura del gel y encontraron que el pH es inversamente proporcional al área superficial del gel obtenido, además encontraron que a mayores pH, tanto el diámetro de la partícula como el volumen de poro del gel al final aumentaron. También mostraron que entre más concentrada era la solución de silicato de sodio, menor era la densidad del gel obtenido después del secado. Otros experimentos que permitieron ver la influencia del pH son los asociados a la medida de la cantidad de agua, teniendo en cuenta que el agua se une a los grupos silanol que están en la superficie del gel, se observó que a medida que aumentaba el pH, la humedad (cantidad de agua) se reduce, lo que indica menos área superficial y por tanto partículas más grandes.

Usos

El gel de sílice tiene una amplia variedad de usos.

Desecador: el uso más temprano que se le dio al gel de sílice fue como adsorbente de agua, gracias a la afinidad de éste por el agua, no obstante dicha afinidad se ve afectada por causas como el estado de activación (es decir la humedad en la estructura) y la saturación de vapor de agua en los alrededores. El gel de sílice es utilizado como adsorbente en contenedores de bienes de consumo, farmacéuticos entre otros. También

es utilizado para adsorber el agua del gas natural, para prevenir la condensación en ambientes muy húmedos, y para mantener humedades controladas en obras de arte. Como material desecante ha sido mencionado en varios estándares Mil-D-3716B (Estados Unidos), DEF STAN 80-22 (Gran Bretaña), donde se incluyen propiedades y métodos de análisis^[41].

Como adsorbente encuentra gran aplicación en la industria de alimentos, ya que no solo adsorbe agua si no también otras sustancias polares. Algunos ejemplos de esta aplicación se encuentran en el procesamiento de cervezas y aceites de glicéridos. También es utilizado como relleno de columnas para cromatografía.

Dentífricos: El gel de sílice se encuentra en la formulación de dentífricos como material abrasivo ayudando en la limpieza de los dientes, antes solo era usado como espesante o como soporte de materiales activos. En este campo el gel de sílice compite con sílice precipitada^[41].

Recubrimientos: el sílice finamente molido (2-15 μm), es usada para controlar la reflectancia de algunos recubrimientos ya que interrumpe la superficie del recubrimiento reduciendo el brillo de ésta, no obstante las partículas no pueden ser muy grandes, pues de ser así, intervienen con la superficie del recubrimiento; actualmente el gel de sílice está siendo adicionado a papeles para impresiones de imagen digital, la función es la retención de tinta para una mejor apariencia de la imagen^[41].

Catálisis y soporte de catalizadores: por su elevada área superficial y por sus característica de micro y meso porosidad, son bastante útiles en el campo de la catálisis, puesto que pueden sostener agentes químicamente activos en su superficie debido a que el gel por sí solo no funciona como catalizador para reacciones industrialmente atractivas.

Producción de gel de sílice

La producción de gel de sílice se desarrollo con el polimerización de ácido silícico mediante la neutralización de soluciones de ácidos nítrico, clorhídrico y sulfúrico con soluciones de silicato de sodio, preparados bajo las condiciones experimentales de los experimentos SDS-01, SDS-02 y SDS-03 para algunos experimentos el silicato de sodio se diluyó a la mitad de la concentración inicial. La neutralización se realizó desde un pH

aproximado de 1 hasta alcanzar un pH entre 5-6, el líquido resultante de dejó en reposo hasta que lentamente empezó a gelificar en un periodo que comúnmente se denomina añejamiento. El sólido obtenido se secó a en una estufa a 60 °C durante 24 horas; el sólido seco se maceró y se lavo con agua desionizada para eliminar las sales presentes. La tabla A-1 contiene el resumen de las condiciones experimentales y la nomenclatura de los experimentos descritos previamente.

Tabla A-1. Matriz experimental para síntesis de gel de sílice.

Experimento	Ácido empleado en la condensación del gel de sílice	Silicato empleado en la condensación de gel de sílice
SG-001	Sulfúrico	SDS-01
SG-002	Sulfúrico	SDS-02
SG-003	Sulfúrico	SDS-03
SG-004	Clorhídrico	SDS-01
SG-005	Clorhídrico	SDS-02
SG-006	Clorhídrico	SDS-03
SG-007	Nítrico	SDS-01
SG-008	Nítrico	SDS-02
SG-009	Nítrico	SDS-03
SG-010	Nítrico	SDS-01 Diluido
SG-011	Nítrico	SDS-02 Diluido
SG-012	Nítrico	SDS-03 Diluido

Isotermas de adsorción de nitrógeno fueron empleadas para la determinación del área superficial específica del sólido mediante el método BET. Las isotermas fueron colectadas en un equipo Quantachrome Autosorb; previo a la realización de las isotermas, el material fue sometido a un proceso de desgasificación a 250 °C durante 24 horas.

La cristalinidad del gel de sílice fue determinada mediante difracción de rayos X, en un equipo Panalytical Xpert-pro equipado con ánodo de cobre, radiación $K\alpha$ de 1,540598 nm, voltaje 45 kV y 40 mA.

Isoterma de adsorción

Para los geles producidos por medio de los experimentos SG-001, SG-002, y SG-008 se determinó la isoterma de adsorción-desorción con nitrógeno, se construyó la curva con 10 puntos de adsorción y 9 puntos de desorción, esto con el fin de determinar algunas características superficiales del material sintetizado, entre otras el área superficial.

Las figuras A-3, A-5 A-7 , corresponden a las isotermas de adsorción-desorción para los experimentos antes mencionados, se observa el fenómeno de histéresis comprendido entre 0,7 y 1 en la coordenada P/P_0 , este fenómeno se debe a la condensación capilar que es un fenómeno muy característico de materiales mesoporosos.

Los mesoporos con forma de botella de tinta caracterizan el tipo de histéresis presente en la isotermas, este tipo de histéresis es característica para redes interconectadas de mesoporos con distribuciones de poro no muy definida o irregular, estas características concuerdan muy bien con el material sintetizado, ya que se observa en las figuras A-4, A-6 y A-8 que la distribución de tamaño de poro no es uniforme, puesto que el diámetro del tamaño de poro varía entre 20 y 200 Å, y no está distribuida simétricamente, adicionalmente el gel de sílice es una red polimérica de óxido de silicio y esta red es la responsable de la porosidad del material; el hecho que la histéresis se comporte como poros con forma de botella de tinta encuentra explicación debido a que el gel de sílice tiene una distribución irregular de los poros, algunos poros pequeños, pueden quedar en la superficie y desempeñar el rol de cuello de botella, caracterizando así el comportamiento de la histéresis.

Figura A-3. Isoterma de adsorción (\blacktriangle), desorción (\blacksquare) para el gel de sílice sintetizado bajo las condiciones del experimento SG-001

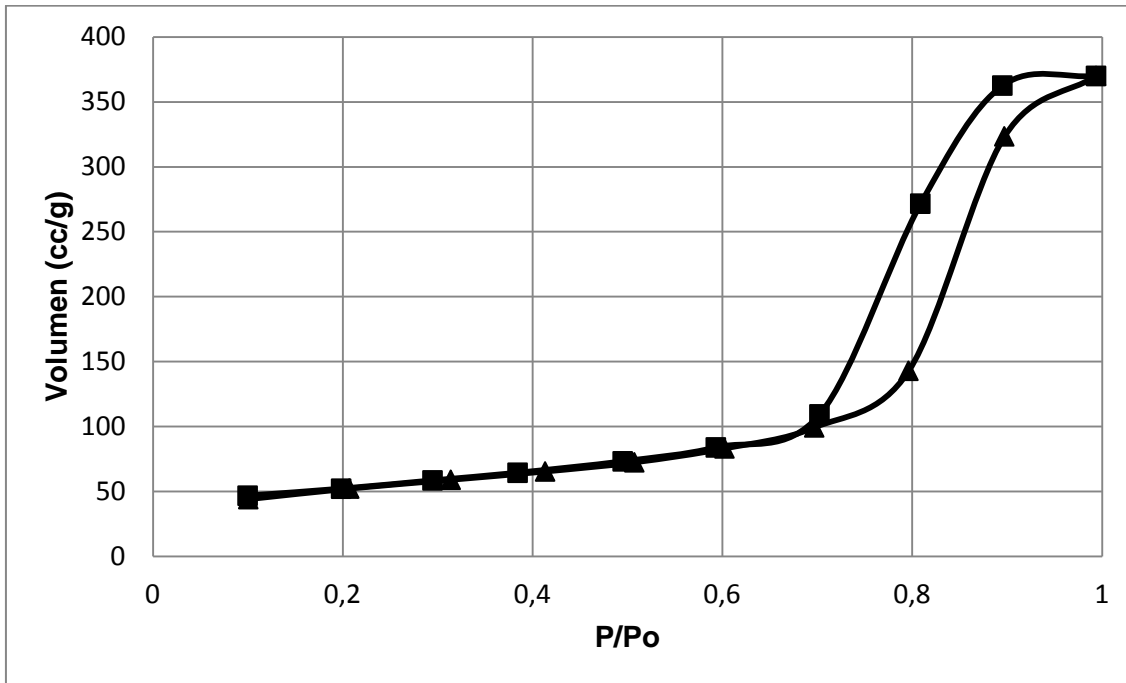


Figura A-4. Curva de distribución de tamaño de poro para el experimento el gel de sílice sintetizado bajo las condiciones del experimento SG-001.

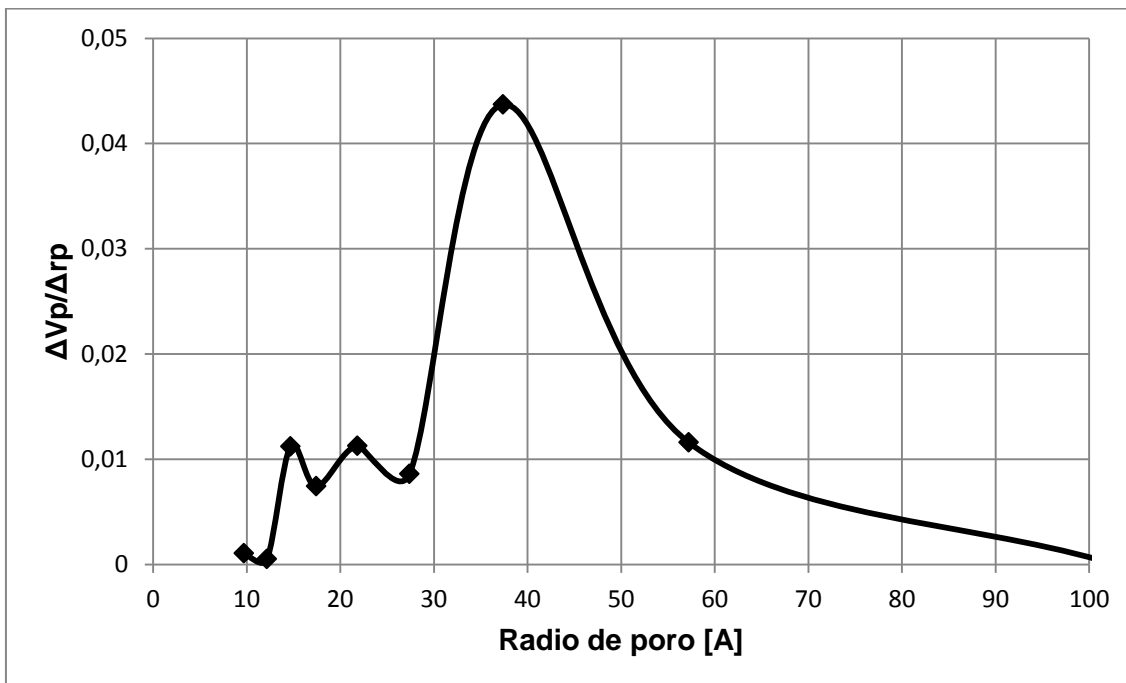


Figura A-5. Isoterma de adsorción (\blacktriangle)- desorción (\blacksquare) para el gel de sílice sintetizado bajo las condiciones del experimento GS-002

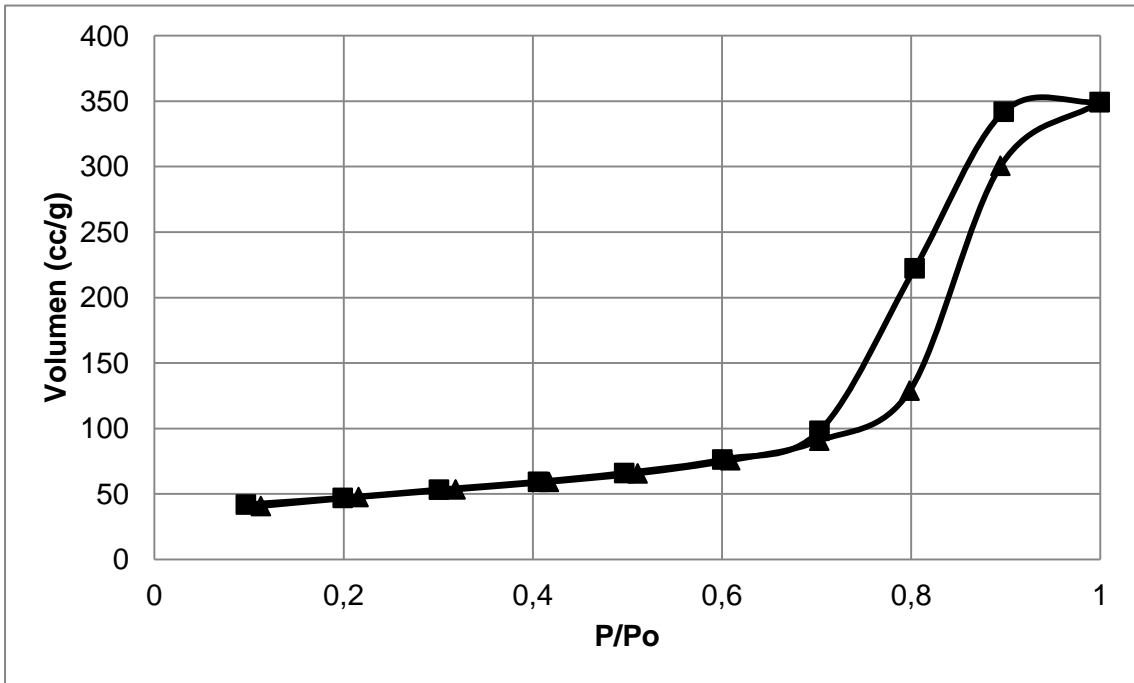


Figura A-6. Curva de distribución de tamaño de poro para el experimento el gel de sílice sintetizado bajo las condiciones del experimento SG-001.

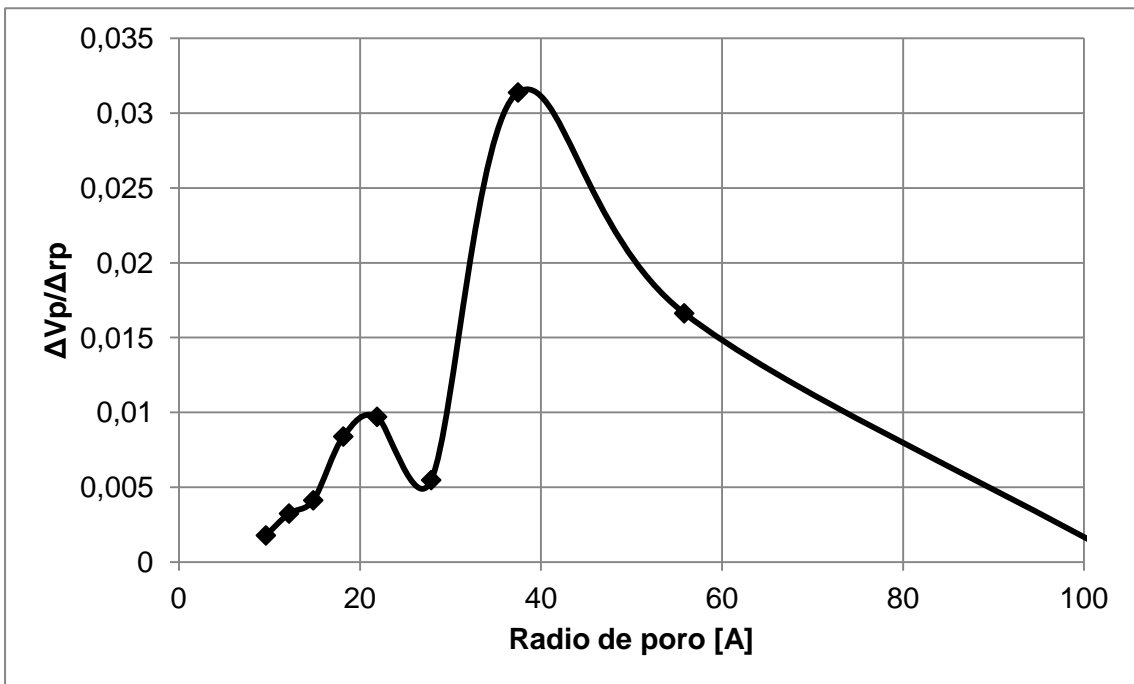


Figura A-7. Isotherma de adsorción (\blacktriangle) - desorción (\blacksquare) para el gel de sílice sintetizado bajo las condiciones del experimento SG-008

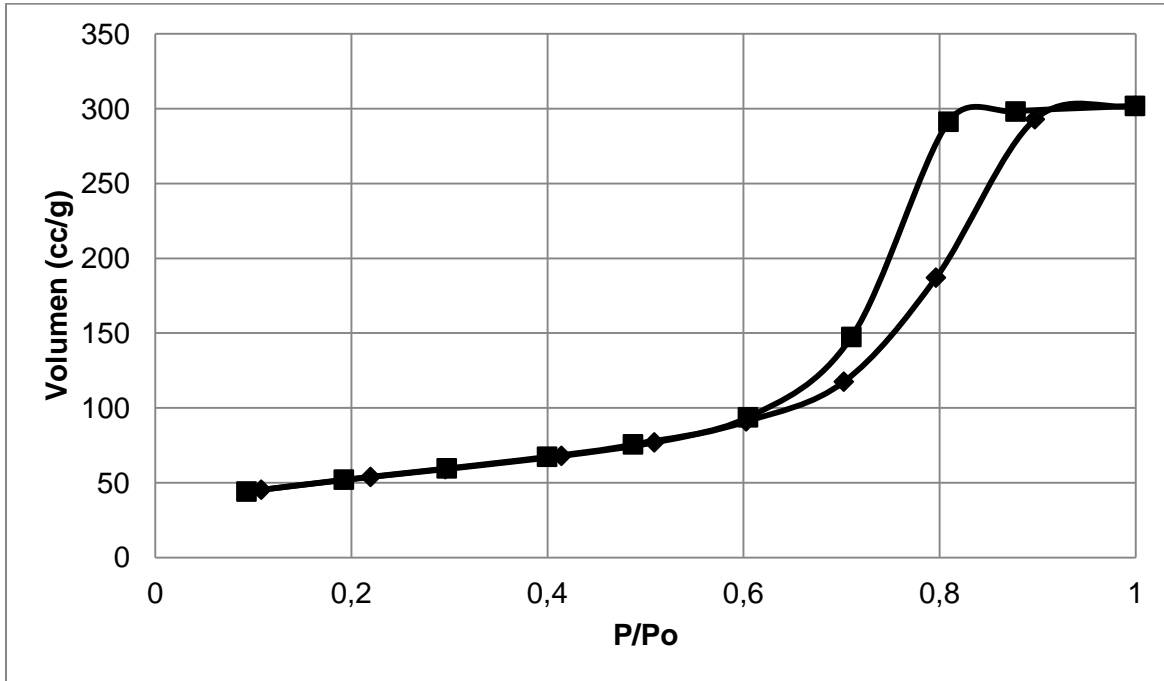
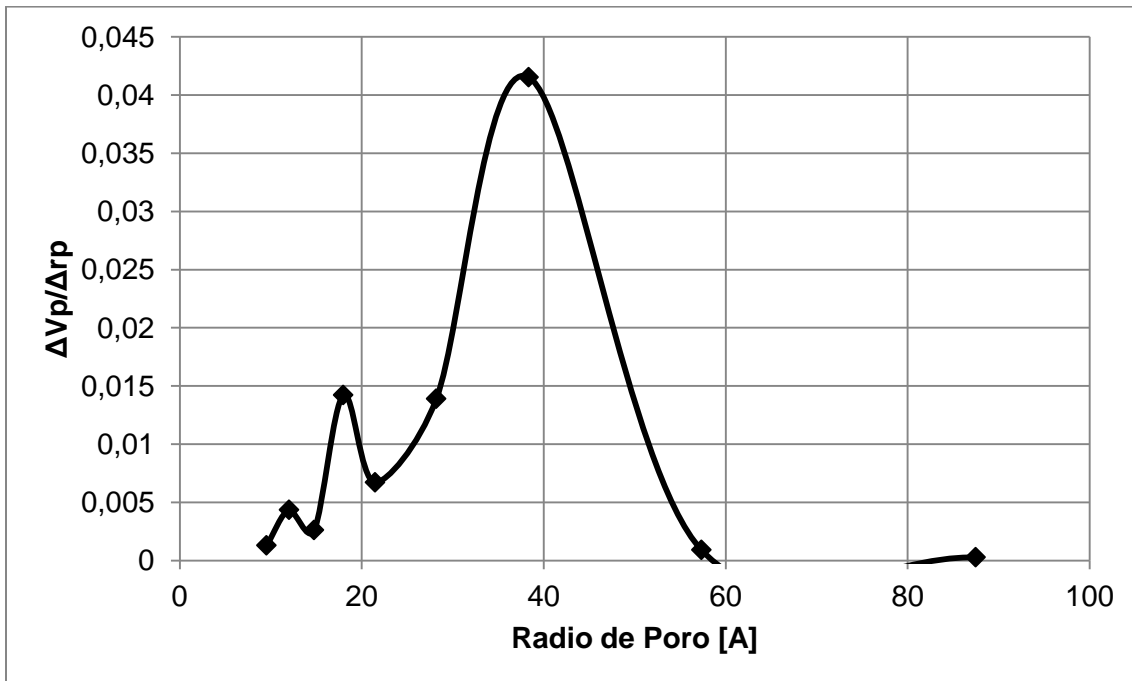


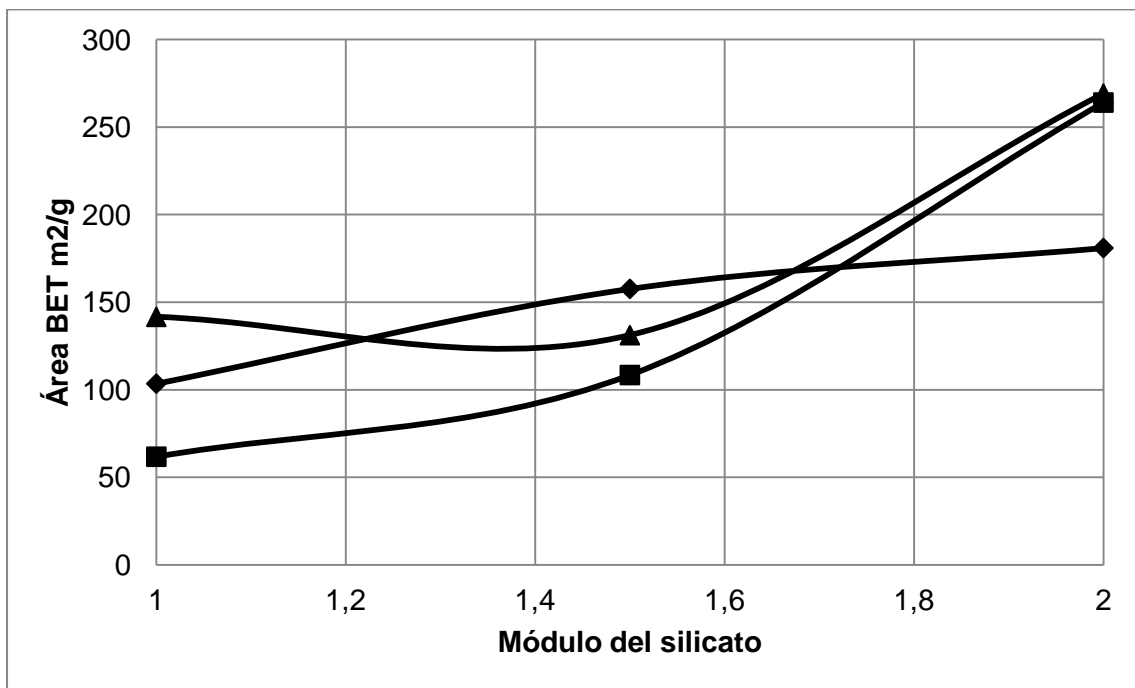
Figura A-8. Curva de distribución de tamaño de poro para el experimento el gel de sílice sintetizado bajo las condiciones del experimento SG-008.



Efecto del ácido

Los efectos del ácido sobre el área superficial gel de sílice producido no son concluyentes, puesto que no siguen una tendencia general. Este comportamiento se evidencia en la figura A-9, donde se observa que, cuando se trabaja con silicatos de sodio con módulos de 1, el ácido nítrico presenta mayores áreas superficiales, sin embargo cuando se utilizó silicato de sodio con módulo 1.5, el ácido sulfúrico presenta una mayor área superficial.

Figura A-9. Área superficial vs. Módulo del silicato de sodio, para diferentes ácidos: ácido sulfúrico (◆), ácido clorhídrico (■), ácido nítrico (▲).



Finalmente con silicatos de sodio con módulo alrededor de 2, el ácido nítrico presenta la mayor área superficial; no obstante el ácido clorhídrico presenta condiciones de área superficial muy similares, de esta manera parece que no existe una correlación muy clara entre el ácido utilizado en la síntesis del material y el área superficial que genera el gel.

Efecto del módulo del silicato

La figura A-9 revela un comportamiento interesante en cuanto al tipo de silicato utilizado en la síntesis de gel de sílice, la figura señala que entre mayor sea el módulo mejor será el área superficial que se obtendrá en el gel producido sin importar el ácido usado. Los resultados guardan coherencia con lo reportado en la literatura, debido a que el gel de sílice cuando es producido por neutralización de silicato de sodio presenta altas áreas superficiales a medida que el módulo de silicato de sodio aumenta; esto es una consecuencia de la presencia de mayoritaria de los grupos Q^2 y Q^3 [1] en la materia prima, este tipo de grupos en el silicato generará una mayor red en el momento de la polimerización, como resultado estas grandes redes son las responsables de las altas áreas superficiales.

Efecto del pH

El comportamiento durante la neutralización es el característico de una neutralización de un ácido fuerte con una base fuerte. En la producción de gel de sílice es importante alcanzar un pH con valores aproximados entre 5-6, etapa en la cual se formaran las redes que posteriormente proporcionarán alta área superficial, siendo esta última una característica muy importante en los geles de sílice; este proceso de polimerización culmina con la formación del gel a pH 7 en la llamada etapa de maduración de gel, por esta razón es muy importante detener la neutralización en pH entre 5-6.

Por la naturaleza del sistema evidenciado en las figuras A-10 a A-12, es complicado detener el proceso de neutralización en pH entre 5-6, debido al vertiginoso incremento de pH en la zona de interés, este comportamiento revela que, con la adición de pequeños volúmenes de silicato, el pH se eleva de 4 a 8 sin la posibilidad de control.

Teniendo en cuenta que el pH, que causa efectos significativos en las propiedades del gel de sílice está entre 5-6, y ante la imposibilidad de controlar este rango, no es posible determinar una relación de algún tipo entre el pH de síntesis y las características de los geles sintetizados. Sin embargo es importante anotar que en la figura A-12 se señala que el ácido nítrico es el ácido más estable en el proceso de neutralización, en la síntesis de gel de sílice.

Figura A-10. Curva normalizada de neutralización de los silicatos de sodio para experimentos SG-001 (♦), SG-002 (■), SG-003(▲).

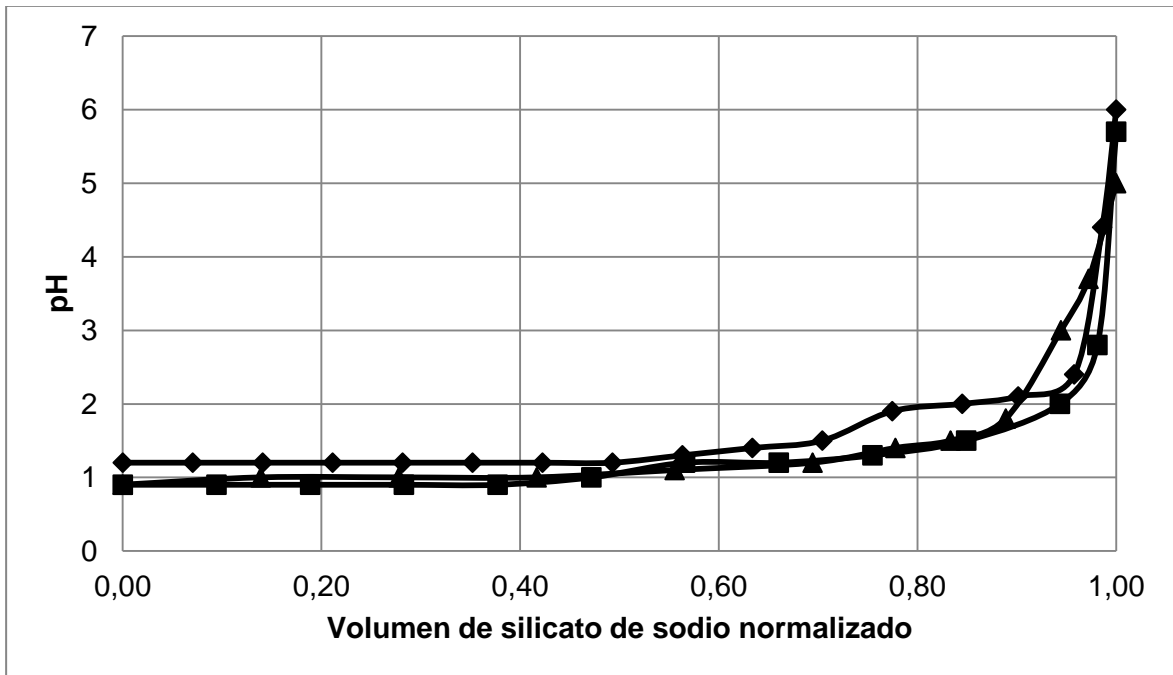


Figura A-11. Curva normalizada de neutralización de silicato de sodio para experimentos SG-004 (♦), SG-005 (■), SG-006 (▲).

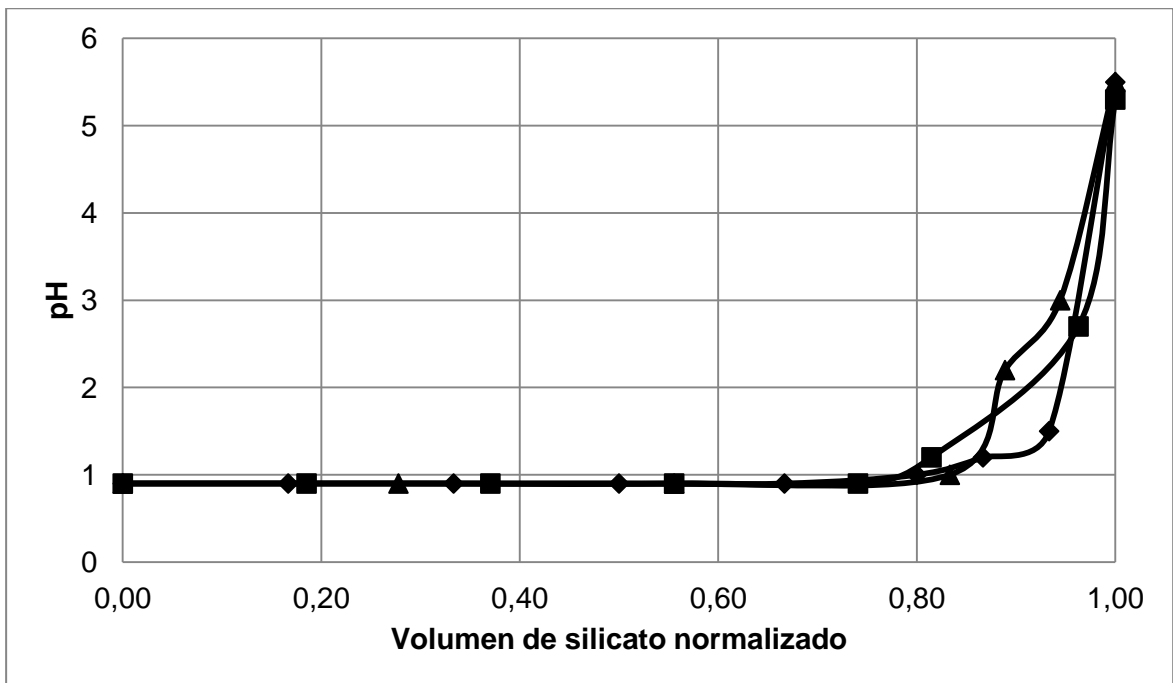
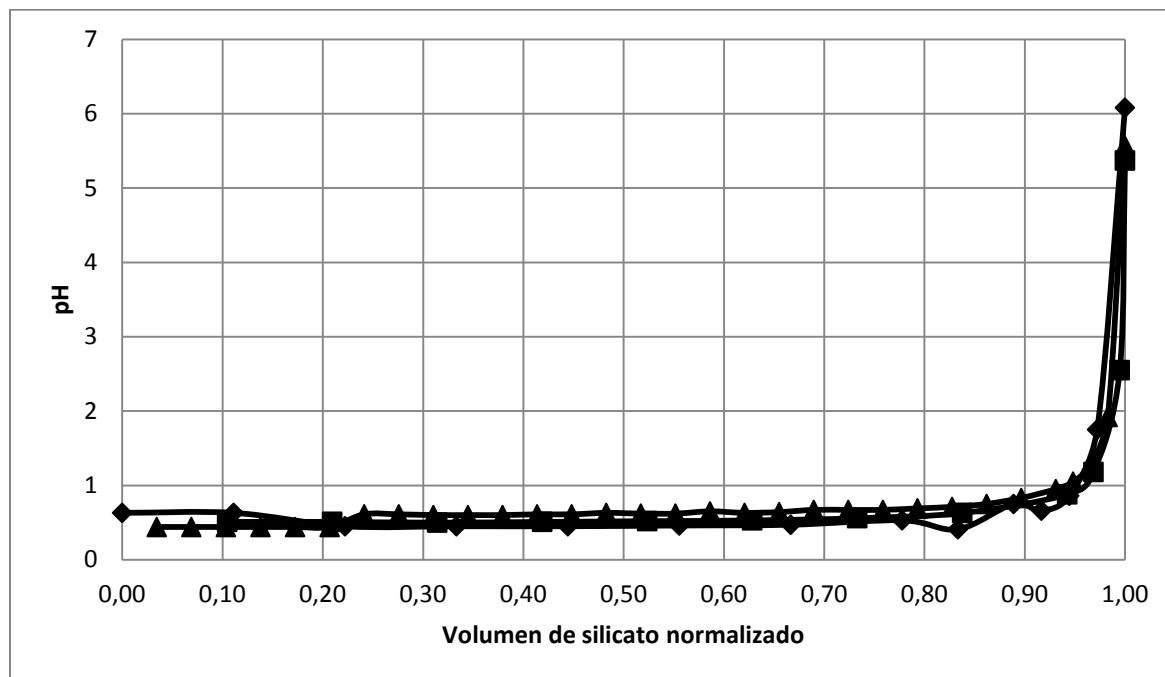


Figura A-12. Curva normalizada de neutralización de silicato de sodio para experimentos SG-010 (◆), SG-011 (■), SG-012 (▲)



Difracción de rayos X

El experimento SG-002, fue caracterizado con difracción de rayos X, adicionalmente se examinó una muestra de gel de sílice para cromatografía marca Merck los resultados se muestran en las figuras A-13 y A-14.

En la figura A-13 es el patrón de difracción de rayos x del experimento SG-002 se observa la presencia de picos que corresponden a sulfato de sodio, este resultado revela que los lavados del gel de sílice sintetizado no fueron suficientes para remover el sulfato de sodio producido durante la neutralización de silicato de sodio, sin embargo, la figura también muestra un domo comprendido entre 10 y 30 en la coordenada 2θ , este domo es característico de los óxidos de silicio en fase amorfa. La figura A-14 permite por comparación, determinar que el material sintetizado corresponde a gel de sílice, esto gracias a la coincidencia de los domos del patrón de difracción de rayos X del gel de sílice, con el patrón de difracción de rayos X del gel de sílice para cromatografía marca Merck utilizado como referencia.

Figura A-13. patrón de difracción de rayos X para experimento SG-002 (espectro curvo) y patrón de sulfato de sodio (espectro plano).

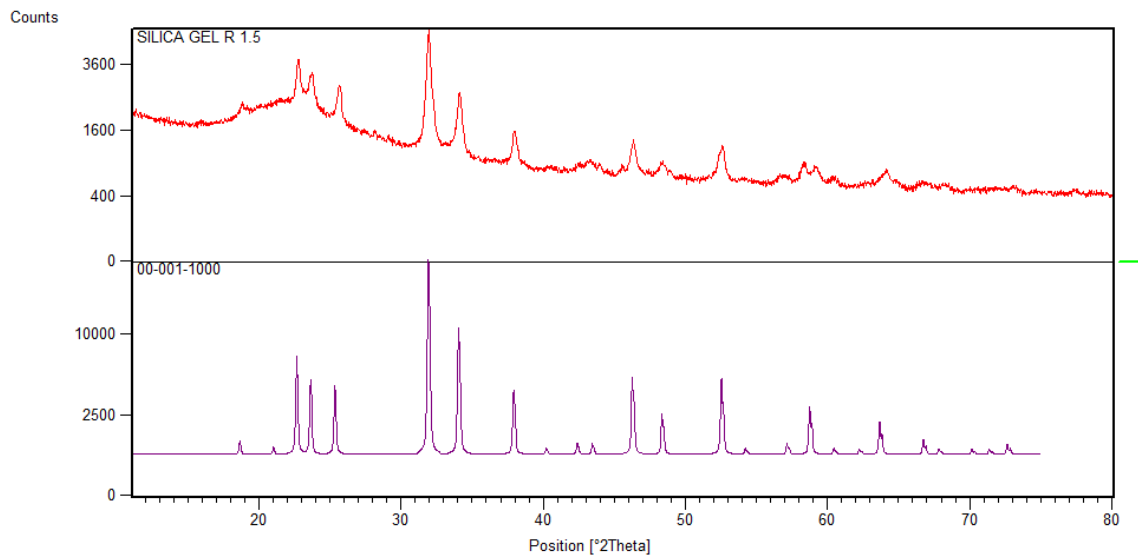
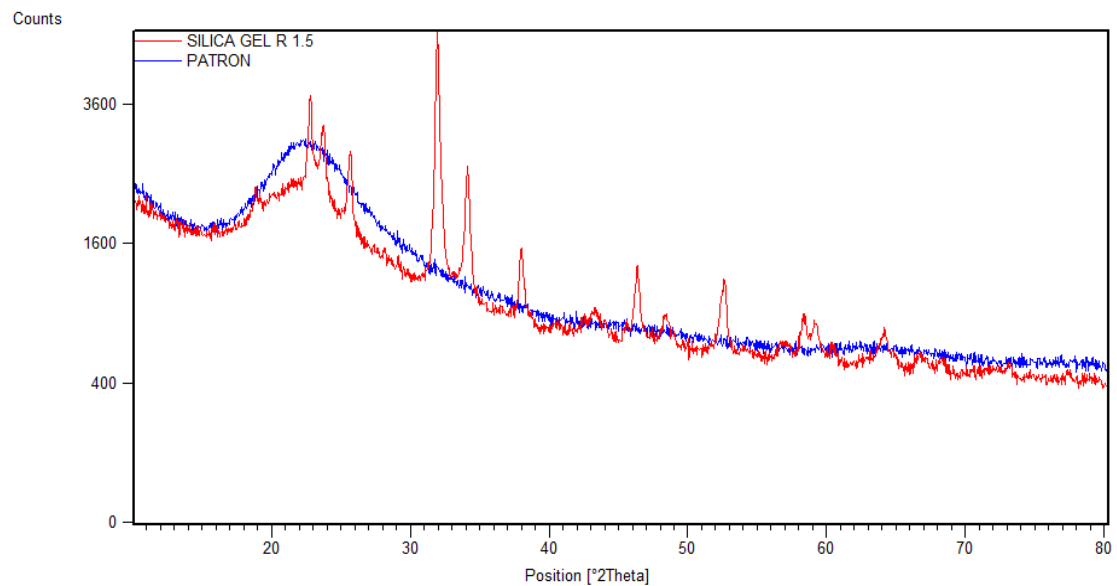


Figura A-14. Patrón de difracción de rayos X para experimento SG-002 (curva con picos) superpuesto al Patrón de difracción del gel de sílice para cromatografía marca Merck (curva suave)



5. Bibliografía

- [1] D. Othmer y R. E. Kirk, *Encyclopedia of chemical Technology*, New York: John Wiley & Sons Inc, 1998.
- [2] F. Ullmann y M. Bohnet., *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim: Wiley, 2007.
- [3] R. K. Iler, *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*, Wiley, 1979.
- [4] M. Escobar Mesa, «Zeolita, mineral promisorio que el país podría explotar,» *UN periódico*, p. 17, Noviembre 2013.
- [5] K. Byrappa y M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal technology*, New York, 2001.
- [6] R. F. Lobo y M. E. Davis, «Zeolite and Molecular Sieve Synthesis,» *Chemistry of materials*, pp. 156-768, 1992.
- [7] L. Xing-dong, W. Yi-pin, C. Xue-min, H. Yan y M. Jin, «Influence of synthesis parameters on NaA zeolite crystals,» *Powder Technology*, vol. 243, p. 184–193, 2013.
- [8] X. Zhang, T. Dingxing, Z. Min y Y. Renchun, «Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the particulate properties of zeolite crystals,» *Powder Technology*, p. 322–328, 2013.
- [9] C. Kosanovića, T. AntoniĆ Jelića, J. Bro, D. Kralj y B. Subotića, «Chemically controlled particulate properties of zeolites: Towards the face-less particles of zeolite A. Part 1. Influence of the batch molar ratio $[\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3]_b$ on the size and shape of zeolite A crystals,» *Microporous and Mesoporous Materials*, pp. 72-82, 2011.
- [10] N. Burriesci y M. L. Crisafulli, «Factors affecting formation of zeolite a from aluminosilicate gels,» *Materials Letters*, p. 401–406, 1984.

- [11] Z. Guangqi, L. Yanshuo, C. Hongliang, L. Jie y Y. Weishen, «An in situ approach to synthesize pure phase FAU-type zeolite membranes: effect of aging and formation mechanism,» *Journal of Materials Science*, 2008.
- [12] F. Wei, S. Satoshi, G. Feifei y O. Masaru, «Phase selection of FAU and LTA zeolites by controlling synthesis parameters,» *Microporous and Mesoporous Materials*, p. 227–234, 2006.
- [13] A. Cizmek, B. Subotica, D. Kralj, V. Babic-Ivancic y A. Tonejc, «The influence of gel properties on the kinetics of crystallization and particulate properties of MFI-type zeolites. I. The influence of time and temperature of gel ageing on the particulate properties of silicalite- 1 microcrystals,» *Microporous Materials*, pp.) 267-280, 1997.
- [14] C. S. Cundy y P. A. Cox, «The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism,» *Microporous and Mesoporous Materials*, p. 1–78, 2005.
- [15] M. Seyed Foad, J. Mostafa, K. Mansoor y T. Mohammadi, «Template free crystallization of zeolite Rho via Hydrothermal synthesis: Effects of synthesis time, synthesis temperature, water content and alkalinity,» *Ceramics International*, p. 7149–7158, 2013.
- [16] X. Zhang, D. Tang, M. Zhang y R. Yang, «Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio SiO₂/Al₂O₃ on the particulate properties of zeolite crystals,» *Powder Technology*, p. 322–328, 2013.
- [17] P. Vongvoradit y W. P., «Fast Crystallization of SUZ-4 Zeolite with Hydrothermal Synthesis: Part I Temperature and Time Effect,» *Procedia Engineering*, p. 198–204, 2012.
- [18] M. Sadegh Nabavi y T. Mohammadi, «Hydrothermal synthesis of hydroxy sodalite zeolite membrane: Separation of H₂/CH₄,» *Ceramics International*, 2013.
- [19] A. Srinivasan y M. Grutzeck, «The Adsorption of SO₂ by Zeolites Synthesized from Fly Ash,» *Environmental Science Technology*, pp. 1464-1469, 1999.
- [20] X. Zaiku, C. Qingling, C. Bo y Z. Chengfang, «Influence of alkalinity on particle size distribution and crystalline structure in synthesis of zeolite beta,» *Crystal Engineering*, p. 359–372, 2001.
- [21] J. Torres y D. Cardoso, «The influence of gel alkalinity in the synthesis and physicochemical properties of the zeolite [Ti,Al]-Beta,» *Microporous and Mesoporous Materials*, p. 204–211, 2008.

- [22] M. Bo Yue, M. Nan Sun, F. Xie y D. R. Ren, «Dry-gel synthesis of hierarchical TS-1 zeolite by using P123 and polyurethane foam as template,» *Microporous and Mesoporous Materials*, p. 177–184, 2014.
- [23] F. Granados Correea, N. G. Corral Capulina, M. T. Olguína y C. E. Acosta León, «Comparison of the Cd(II) adsorption processes between boehmite (γ -AlOOH) and goethite (α -FeOOH),» *Chemical Engineering Journal*, p. 1027–1034, 2011.
- [24] Y. Liu, D. Ma, X. Hana, X. Bao, W. Frandsen, D. Wang y D. Sub, «Hydrothermal synthesis of microscale boehmite and gamma nanoleaves alumina,» *Materials Letters*, p. 1297–1301, 2008.
- [25] J. Serna Saiz, G. Camargo Vargas y J. C. Moreno, «Obtención de pseudoboehmita mediante el método de sol-gel empleando dos catalizadores diferentes,» *AVANCES Investigación en Ingeniería*, pp. 35-44, 2010.
- [26] H. P. Soon, B. C. Chang y S. Gon, «Preparation of small analcime particles with narrow size distributions from acid-treated larger analcime particles,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 155, pp. 201-207, 2012.
- [27] M. E. Davis y R. F. Lobo, «Zeolite and molecular sieve synthesis,» *Chemistry of materials*, pp. 756-768, 1992.
- [28] S. Hua y T. Pinnavaia, «Synthesis and properties of nanoparticle forms saponite clay, cancrinite zeolite and phase mixtures thereof,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 133, pp. 10-17, 2010.
- [29] A. Y. Atta, B. Y. Jibril, B. O. Aderemi y S. S. Adefila, «Preparation of analcime from local kaolin and rice husk ash,» *Applied Clay Science*, p. 8–13, 2012.
- [30] P. B. Sarawade, J. K. Kimb y A. Hilonga, «Effect of drying technique on the physicochemical properties of sodium silicate-based mesoporous precipitated silica,» *Applied Surface Science*, p. 955–961, 2011.
- [31] F. Heinrotha, M. Reima y C. Panz, «The Sears number as a probe for the surface chemistry of porous silicas: Precipitated, pyrogenic and ordered mesoporous silicas,» *Microporous and Mesoporous Materials*, p. 95–100, 2008.
- [32] H. Tanaka y A. Fujii, «Effect of stirring on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A and -X zeolites by two-step process,» *Advanced Powder Technology*, p. 473–479, 2009.

- [33] H. Tanaka, Y. Sakai y H. Ryozi, «Formation of Na-A and -X zeolites from waste solutions in conversion of coal fly ash to zeolites,» *Materials Research Bulletin*, p. 1873–1884, 2002.
- [34] C. Baerlocher, W. M. Meier y D. H. Olson, Atlas of zeolites framework types, Elsevier, 2001.
- [35] Q. corporation, Gas Sorption system manual, 1997.
- [36] Y. Dua, S. Shia y D. Daib, «Water-bathing synthesis of high-surface-area zeolite P from diatomite».
- [37] X. Querol, A. Alastuey, A. Lopez Soler y F. Plana, «A Fast Method for Recycling Fly Ash: Microwave-Assisted Zeolite Synthesis,» vol. XXXI, nº 9, 1997.
- [38] C. F. Lin y H. C. Hsi, «Resource recovery of waste fly ash: Synthesis of zeolite-like materials,» *Environmental Science Technology*, pp. 1109-1 117, 1995.
- [39] S. H. Park, C. B. Chung y G. Seo, «Preparation of small analcime particles with narrow size distributions from acid-treated larger analcime particles,» *Microporous and Mesoporous Materials*, p. 201–207, 2012.
- [40] P. Thuadaj y A. Nuntiya, «Preparation and Characterization of Faujasite using Fly Ash,» *Procedia Engineering*, p. 1026–1032, 2012.
- [41] H. E. Berrna y W. O. Roberts, Colloidal silica fundamentals and applications, Taylor & Francis, 2006.
- [42] C. J. Plank y L. C. Drake, «Differences between silica and silica-alumina gels I. Factors affecting the porous structure of these gels,» *Journal of Colloid Science*, p. 399–412, 1947.