

# UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

INSTITUTO INTERUNIVERSITARIO DE INVESTIGACIÓN DE  
RECONOCIMIENTO MOLECULAR Y DESARROLLO  
TECNOLÓGICO



**Revalorización de lodos resultantes del pasivado del aluminio  
por oxidación anódica mediante su utilización en la síntesis de  
zeolitas NaP1 y LTA**

**Revaluation of sludge resulting from the passivation of  
aluminum by anodic oxidation through its use in the synthesis  
of zeolites NaP1 and LTA**

**PhD. Thesis**

Submitted by

**Fausto Miguel Peñafiel Villarreal**

PhD. Supervisors

**Dra. María Dolores Marcos Martínez  
Dr. Ramón Martínez Máñez**

Valencia, mayo 2022





UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

MARÍA DOLORES MARCOS MARTÍNEZ, PhD in Chemistry and Professor at the *Universitat Politècnica de València*, and RAMÓN MARTÍNEZ MÁÑEZ, PhD in Chemistry and Professor at the *Universitat Politècnica de València*

CERTIFY:

That the work “*Revalorización de lodos resultantes del pasivado del aluminio por oxidación anódica mediante su utilización en la síntesis de zeolitas NaPI y LTA*” has been developed by Fausto Miguel Peñafiel Villarreal under their supervision in the Instituto Interuniversitario de Investigación de Reconocimiento Molecular y Desarrollo Tecnológico (IDM) of the *Universitat Politècnica de València*, as a Thesis Project in order to obtain the degree of PhD in Chemistry at the *Universitat Politècnica de València*.

Valencia, January 21<sup>st</sup> 2022.

**Prof. María Dolores Marcos Martínez**

**Prof. Ramón Martínez Máñez**

*A mi esposa Sandra Francisca, a mi nieta Mia Isabella y a mis hijos por inspirarme y motivarme en el camino de la investigación.*

## **Acknowledgements**

Agradecimientos

*Mi reconocimiento de gratitud a mis directores de tesis, María Dolores y Ramón, por las directrices en este complejo, pero satisfactorio camino de crear ciencia a través de la Investigación. Particularmente a María Dolores por su apoyo en la utilización de los equipos SEM.*

*Mi reconocimiento a los profesionales evaluadores de tesis: PhDs, Ann Maest, Eugenio Bringas y Antonio Monzón. Mi agradecimiento a los miembros del tribunal, PhDs: Rafael Ibáñez, María V. Borrachero y Ann Maest.*

*Gracias a la Universidad Técnica de Ambato por abrir en toda su dimensión sus laboratorios de química para realizar mi pasantía y completar mi trabajo experimental.*

*Gracias a mi esposa Sandra Francisca por su apoyo incondicional para trasladarnos a España y caminar conmigo mientras realizaba mi trabajo experimental y por su respaldo durante la pasantía.*

*Gracias a mis padres Carmelina y Manuel Mesías por inculcarme valores y por bendecirnos desde la eternidad.*

*Gracias a mis hijos Sandra Carina, Berenice y Darío por su enérgica motivación para seguir soñando y materializando metas.*

*Gracias a Dios por haberme otorgado la vida mientras realizaba aquello que es mi pasión, investigar y aportar conocimiento al ya existente.*

*Fausto Miguel*



## RESUMEN

La normativa ambiental potencia la revalorización de los residuos industriales y motiva su utilización como materias primas para la obtención de nuevos materiales útiles, en lugar de que dichos residuos sean depositados en rellenos, que a la postre pueden generar pasivos ambientales. Dentro de este contexto se planificó la síntesis de la zeolita NaP1, de amplia utilización en el campo ambiental para la descontaminación de aguas residuales, particularmente polutas con metales pesados y, la síntesis de la zeolita A código LTA, con aplicaciones en la industria de detergentes en reemplazo de los fosfatos, causantes de acelerar la eutrofización del agua de lagos; esto utilizando como materia prima los residuos industriales provenientes de los procesos y operaciones unitarias del pasivado del aluminio por oxidación electrolítica anódica.

La presente investigación se enfoca en la recuperación indirecta del aluminio presente en los residuos industriales de anodizado de aluminio, transfiriéndolo a la estructura cristalina de las zeolitas. El residuo contiene elevadas concentraciones de aluminio, tal como lo prueban los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido SEM (38.9% - 40.42%) y por espectroscopia de absorción atómica con llama AAS (37.16 g/100g); pero es pobre en contenido de silicio (0.93% - 0.74%) determinado por SEM y 1.83 g/100g determinado por AAS. Además, el residuo de anodizado de aluminio contiene concentraciones menores de cationes alcalinos y alcalinotérreos. El contenido de humedad del lodo es de 69.84% (n=28) y su pH cae en el rango 7.7 a 8.3 (1:5 w/v), que lo hace ligeramente alcalino. Se observó que la relación molar Si/Al es significativamente menor que la unidad, de lo cual se infiere que los residuos industriales tal como salen de la planta de tratamiento, no se pueden utilizar para la síntesis de zeolitas.

La caracterización de los residuos industriales deshidratados a 100°C por 4 y 24 horas mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos-X muestran un material básicamente amorfo, sin morfología externa apreciable.

La composición fisicoquímica en términos del contenido de aluminio en los lodos de anodizado, permite plantear la recuperación del aluminio y cationes a través de la síntesis de zeolitas, utilizando como materia prima el residuo industrial, enriquecido con silicio proveniente de fuentes externas. Así para sintetizar la zeolita NaP1, se enriqueció el lodo de anodizado con silicio proveniente de una solución de silicato de sodio grado analítico. Con la finalidad de identificar la concentración a la que se tiene los mejores resultados, se utilizó como agente de mineralización soluciones de NaOH en concentraciones 0.5M; 1.0M; 1.5M; 2.0M; 2.5M y 3.0M. Se instrumentó el método hidrotermal de síntesis a una temperatura constante de 100°C y 48 horas de tiempo de reacción, utilizando los residuos industriales húmedos.

Los materiales obtenidos a las diferentes condiciones de síntesis se han caracterizado mediante difracción de rayos-X y SEM. Así, las concentraciones 1.5M, 2.0M, 2.5M y 3.0M del agente de mineralización NaOH conducen a la síntesis de la zeolita NaP1. Sin embargo, el producto obtenido utilizando como agente de mineralización NaOH 1.5M presenta cristales con morfología

externa muy bien definida, en forma de esferas de tamaño homogéneo. Este material presenta una relación molar Si/Al de 2.44 y una fórmula teórica  $1.0\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4.9\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Los materiales obtenidos con concentraciones más altas del agente de mineralización, aun presentando un difractograma de rayos-X correspondiente a la zeolita NaP1, en el microscopio electrónico muestran cristales poco formados y de tamaños muy diferentes. De esto se infiere que el agente de mineralización NaOH 1.5M presenta los mejores resultados en términos de morfología.

Utilizando como fuente de enriquecimiento de silicio el silicato de sodio comercial, se sintetizó la zeolita Linde Tipo A, Código estructural IZA (Asociación Internacional de zeolitas) LTA. Este producto se obtiene con una relación en peso de residuo industrial húmedo a silicato de sodio comercial de 2.6 a 1, utilizando como agente de mineralización NaOH 1.5M a 85°C y 4 horas tiempo de reacción, resultando en una zeolita A código LTA con relación molar Si/Al, 1.04 (muestra 1A) y Si/Al 1.05 (muestra 1B). Tomando en cuenta los resultados del replicado de laboratorio, la fórmula teórica de la zeolita A código LTA es  $[0.68-0.73]\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : [2.08-2.10]\text{SiO}_2 : y\text{H}_2\text{O}$ , cuya fase cristalina se identificó mediante la técnica de difracción de rayos X, (por sus siglas en inglés XRD). Incrementando el tiempo de reacción se obtiene la zeolita A código LTA con relación molar Si/Al de 1.0 y su réplica 0.91. En este caso la fórmula teórica del producto es  $[0.61-0.70]\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : [1.82-2.0]\text{SiO}_2 : y\text{H}_2\text{O}$ . La micrografía SEM de la zeolita sintetizada a 8 horas de tiempo de reacción presenta cristales con una morfología esférica ligeramente mejor definida que la que presenta el producto sintetizado a 4 horas de tiempo de reacción.

Los difractogramas de todos los materiales sintetizados corresponden a la zeolita A código LTA estándar de referencia. Lo que hace diferente a los productos uno de otro, son las micrografías SEM, que para el caso de la síntesis utilizando proporciones en peso de lodos de anodizado a silicato de sodio comercial 2.6 a 1, presentan morfologías esféricas bien definidas con relaciones molares Si/Al igual a la unidad, no así para el resto de casos en donde se tiene relaciones molares Si/Al, menores a la unidad.

La capacidad de intercambio catiónico se determinó por saturación de la muestra de zeolita con  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  1N (pH 7) e intercambio con los cationes bases adsorbidos en la zeolita, como son el  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  por el ion  $\text{NH}_4^+$ . La concentración de los iones  $\text{NH}_4^+$  se determinó por el procedimiento del reactivo salicilato-nitroprusiato, basado en la reacción de Berthelot, siendo el número de iones  $\text{NH}_4^+$  retenidos por la zeolita la medida de su capacidad de intercambio catiónico. La concentración de los cationes intercambiados  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  por los iones  $\text{NH}_4^+$ , se determinó por la técnica de espectroscopia de absorción atómica en llama.

En el caso de las zeolitas de mejor morfología de cristales y relación molar Si/Al igual a la unidad, la capacidad de intercambio catiónico del Na presenta valores altos,  $466.2\pm 12.4\%$  mequiv/100 g (A LTA, muestra Z1) y  $421.3\pm 19.0\%$  mequiv/100 g (A LTA, muestra Z2). En tanto que la CIC de los cationes K, Ca, Mg y Ca presenta valores pequeños en los dos casos. La CIC del  $\text{NH}_4^+$ , en



los dos productos evidencia igualmente valores altos,  $353.1 \pm 7.8\%$  mequiv/100 g (A LTA, muestra 1A) y  $365.8 \pm 5,9$  mequiv/100g (A LTA, muestra 2A).

**Palabras claves:** Revalorización de residuos de anodizado de aluminio, NaP1 zeolita, A (LTA) zeolita, XRD, SEM, Absorción atómica, Capacidad de intercambio catiónico, Reacción de Berthelot, Reactivo de la solución de salicilato-nitroprusiato, hidrotermal.

## SUMMARY

Environmental regulations promote the revaluation of industrial waste and encourage its use as raw materials to obtain new valuable materials, instead of such waste being deposited in landfills, which can ultimately generate environmental liabilities. Within this context, the synthesis of the NaP1 zeolite, widely used in the environmental field for the decontamination of wastewater, particularly polluted with heavy metals, and the synthesis of the LTA code zeolite A, with applications in industry. detergents to replace phosphates, which cause the eutrophication of lake water to accelerate, were planned using as raw material the industrial residues from the processes and unitary operations of aluminum passivation by anodic electrolytic oxidation.

This research focuses on the indirect recovery of aluminum present in industrial waste from aluminum anodizing, transferring it to the crystalline structure of zeolites. The residue contains high concentrations of aluminum, as proven by the results obtained by scanning electron microscopy SEM (38.9% - 40.42%) and by atomic absorption spectroscopy with AAS flame (37.16 g/100g); but it is poor in silicon content (0.93% - 0.74%) determined by SEM and 1.83 g/100g determined by AAS. In addition, the aluminum anodizing residue contains lower concentrations of alkali and alkaline earth cations. The moisture content of the mud is 69.84% (n=28) and its pH falls in the range of 7.7 to 8.3 (1:5 w/v), which makes it slightly alkaline. It was observed that the Si/Al molar ratio is significantly less than unity, from which it is inferred that industrial waste as it leaves the treatment plant has to be modified to be used for the synthesis of zeolites.

SEM and X-ray diffraction characterization of the aluminum-containing industrial waste dehydrated at 100°C for 4 and 24 hours show basically amorphous materials without appreciable external morphology.

The physicochemical composition in terms of the aluminum content in the anodizing sludge allows us to propose the recovery of aluminum through the synthesis of zeolites, using industrial waste as raw material, and enriching it with silicon from external sources. Thus, to synthesize the zeolite NaP1, the anodizing sludge was enriched with silicon from an analytical grade sodium silicate solution. To identify the concentration at which the best results are obtained, NaOH solutions at 0.5M concentrations were used as mineralization agents; 1.0M; 1.5M; 2.0M; 2.5M and 3.0M. The hydrothermal synthesis method was implemented at a constant temperature of 100°C and 48 hours of reaction time, using wet industrial waste.

The materials obtained at the different synthesis conditions were characterized by X-ray diffraction and SEM. Thus, concentrations of 1.5M, 2.0M, 2.5M, and 3.0M of the mineralizing agent NaOH lead to the synthesis of the zeolite NaP1. However, the product obtained using 1.5M NaOH as the mineralization agent presents crystals with a very well-defined external morphology in the form of spheres of homogeneous size. This material has a Si/Al molar ratio of 2.44 and a theoretical formula of  $1.0\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4.9\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ . The materials obtained with higher

concentrations of the mineralization agent, even presenting an X-ray diffractogram corresponding to zeolite NaP1, show poorly formed crystals of very different sizes. From this, it is inferred that the 1.5M NaOH mineralization agent presents the best results in terms of morphology.

Using commercial sodium silicate as the source of silicon enrichment, the Linde Type A zeolite, structural code IZA (International Zeolite Association) LTA, was synthesized. This product is obtained with a weight ratio of wet industrial residue to commercial sodium silicate of 2.6 to 1, using 1.5M NaOH as a mineralization agent at 85°C and a reaction time of 4 hours, resulting in a zeolite A code LTA with Si/Al molar ratio, 1.04 (sample 1A) and Si/Al 1.05 (sample 1B). Taking into account the results of the laboratory replicate, the theoretical formula of zeolite A code LTA is  $[0.68-0.73]Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot [2.08-2.10]SiO_2 \cdot yH_2O$ , whose crystalline phase was identified by the ray diffraction technique X, (for its acronym in English XRD). Increasing the reaction time, zeolite A, code LTA, with a Si/Al molar ratio of 1.0 and its replica 0.91, is obtained. In this case, the theoretical formula of the product is  $[0.61-0.70]Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot [1.82-2.0]SiO_2 \cdot yH_2O$ . The SEM micrograph of the synthesized zeolite at 8 hours of reaction time shows crystals with a slightly better-defined spherical morphology than that of the product synthesized at 4 hours of reaction time.

The diffractograms of all the synthesized materials correspond to the reference standard LTA code zeolite A. What makes the products different from each other are the SEM micrographs, which in the case of the synthesis using ratios by weight of anodizing sludge to commercial sodium silicate 2.6 to 1, present well-defined spherical morphologies with molar ratios Si/Al equal to one but not for the rest of the cases that show Si/Al ratios lower than one.

The cation exchange capacity was determined by saturating the zeolite sample with 1N  $CH_3COONH_4$  (pH 7) and exchanging the base cations adsorbed on the zeolite, such as  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  by the  $NH_4^+$  ion. The concentration of  $NH_4^+$  ions was determined by the salicylate-nitroprusside reagent procedure. Based on the Berthelot reaction, the number of  $NH_4^+$  ions retained by the zeolite measured its cation exchange capacity. The flame atomic absorption spectroscopy technique determined the concentration of the cations exchanged  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ , and  $Mg^{2+}$  by the  $NH_4^+$  ions.

In the case of the zeolites with the best crystal morphology and Si/Al molar ratio equal to unity, the cation exchange capacity of Na presents high values,  $466.2 \pm 12.4\%$  mequiv/100 g (ALTA, sample Z1) and  $421.3 \pm 19.0\%$  mequiv/100 g (ALTA, sample Z2). While the CEC of the cations K, Ca, Mg, and Ca presents small values in both cases. The CIC of  $NH_4^+$ , in both products, shows equally high values,  $353.1 \pm 7.8\%$  mequiv/100 g (ALTA, sample 1A) and  $365.8 \pm 5.9$  mequiv/100g (LTA, sample 2A).

Keywords: Revaluation of aluminum anodizing waste, NaP1 zeolite, A (LTA) zeolite, XRD, SEM, Atomic absorption, Cation exchange capacity, Berthelot reaction, Salicylate-nitroprusside solution reagent, hydrothermal.



## RESUM

La normativa ambiental potència la revaloració dels residus industrials i motiva la seua utilització com a matèries primeres per a l'obtenció de nous materials útils, en lloc que aquests residus siguen depositats en farciments, que fet i fet poden generar passius ambientals. Dins d'aquest context es va planificar la síntesi de la zeolita NaP1, d'àmplia utilització en el camp ambiental per a la descontaminació d'aigües residuals, particularment contaminades amb metalls pesants i, la síntesi de la zeolita A LTA, amb aplicacions en la indústria de detergents en reemplaçament dels fosfats, causants d'accelerar l'eutrofització de l'aigua de llacs; això utilitzant com a matèria primera els residus industrials provinents dels processos i operacions unitàries del passivat de l'alumini per oxidació electrolítica anòdica.

La present investigació s'enfoca en la recuperació indirecta de l'alumini present en els residus industrials d'anoditzat d'alumini, transferint-ho a l'estructura cristal·lina de les zeolites. El residu conté elevades concentracions d'alumini, tal com ho proven els resultats obtinguts mitjançant microscòpia electrònica d'escombratge SEM (38.9% - 40.42%) i per espectroscòpia d'absorció atòmica amb flama AAS (37.16 g/100g); però és pobre en contingut de silici (0.93% - 0.74%) determinat per SEM i 1.83 g/\*100g determinat per AAS. A més, el residu d'anoditzat d'alumini conté concentracions menors de cations alcalins i alcalinoterris. El contingut d'humitat del llot és de 69.84% (n=28) i el seu pH cau en el rang 7.7 a 8.3 (1:5 w/v), que ho fa lleugerament alcalí. Es va observar que la relació molar Si/A l'és significativament menor que la unitat, de la qual cosa s'infereix que els residus industrials tal com ixen de la planta de tractament, no es poden utilitzar per a la síntesi de zeolites.

La caracterització dels residus industrials deshidratats a 100 °C per 4 i 24 hores mitjançant microscòpia electrònica d'escombratge (SEM) i difracció de raigs-X mostren un materials bàsicament amorfs, sense morfologia externa apreciable.

La composició fisicoquímica en termes del contingut d'alumini en els llots d'anoditzat, permet plantejar la recuperació de l'alumini i cations a través de la síntesi de zeolites, utilitzant com a matèria primera el residu industrial, enriquit amb silici provinent de fonts externes. Així per a sintetitzar la zeolita NaP1, codi GIS, es va enriquir el llot d'anoditzat amb silici provinent d'una solució de silicat de sodi grau analític. Amb la finalitat d'identificar la concentració a la qual es té els millors resultats, es va utilitzar com a agent de mineralització solucions de NaOH en concentracions 0.5M; 1.0M; 1.5M; 2.0M; 2.5M i 3.0M. Es va instrumentar el mètode hidrotermal de síntesi a una temperatura constant de 100 °C i 48 hores de temps de reacció, utilitzant els residus industrials humits.

Els materials obtinguts a les diferents condicions de síntesis s'han caracteritzat mitjançant difracció de raigs-X i SEM. Així, les concentracions 1.5M, 2.0M, 2.5M i 3.0M de l'agent de mineralització NaOH condueixen a la síntesi de la zeolita NaP1 codi GIS. No obstant això, el producte obtingut utilitzant com a agent de mineralització NaOH 1.5M presenta cristalls amb

morfologia externa molt ben definida, en forma d'esferes de grandària homogènia. Aquest material presenta una relació molar Si/Al de 2.44 i una fórmula teòrica  $1.0\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4.9\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Els materials obtinguts amb concentracions més altes de l'agent de mineralització, encara presentant un difractograma de raigs-X corresponent a la zeolita NaP1, en el microscopi electrònic mostren cristalls poc formats i de grandàries molt diferents. D'això s'infereix que l'agent de mineralització NaOH 1.5M presenta els millors resultats en termes de morfologia.

Utilitzant com a font d'enriquiment de silici el silicat de sodi comercial, es va sintetitzar la zeolita Linde Tipus A, Codi estructural HISSA (Associació Internacional de zeolites) LTA. Aquest producte s'obté amb una relació en pes de residu industrial humit a silicat de sodi comercial de 2.6 a 1, utilitzant com a agent de mineralització NaOH 1.5M a 85 °C i 4 hores temps de reacció, resultant en una zeolita A codi LTA amb relació molar Si/Al, 1.04 (mostra 1A) i Si/A l'1.05 (mostra 1B). Tenint en compte els resultats obtinguts al laboratori, la fórmula teòrica de la zeolita A codi LTA és  $[0.68-0.73]\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:[2.08-2.10]\text{SiO}_2:y\text{H}_2\text{O}$ , la fase cristal·lina del qual es va identificar mitjançant la tècnica de difracció de raigs X, (per les seues sigles en anglès \*XRD). Incrementant el temps de reacció s'obté la zeolita A codi LTA amb relació molar Si/Al d'1.04 i la seua rèplica 0.91. En aquest cas la fórmula teòrica del producte és  $[0.61-0.70]\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:[1.82-2.0]\text{SiO}_2:y\text{H}_2\text{O}$ . La micrografia SEM de la zeolita sintetitzada a 8 hores de temps de reacció presenta cristalls amb una morfologia esfèrica lleugerament més ben definida que la que presenta el producte sintetitzat a 4 hores de temps de reacció.

Els difractograms de tots els materials sintetitzats corresponen a la zeolita A codi LTA estàndard de referència. El que fa diferent als productes l'un de l'altre, són les micrografies SEM, que per al cas de la síntesi utilitzant proporcions en pes de llots d'anoditzat a silicat de sodi comercial 2.6 a 1, presenten morfologies esfèriques ben definides amb relacions molars Si/A l'igual a la unitat, no vaig agafar per a la resta de casos on es té relacions molars Si/Al, menors a la unitat.

La capacitat d'intercanvi catiònic es va determinar per saturació de la mostra de zeolita amb  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  1N (pH 7) i intercanvi amb els cations bases adsorbides en la zeolita, com són el  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  per l'ió  $\text{NH}_4^+$ . La concentració dels ions  $\text{NH}_4^+$  es va determinar pel procediment del reactiu salicil·lat-nitroprusiat, basat en la reacció de Berthelot, sent el nombre d'ions  $\text{NH}_4^+$  retinguts per la zeolita la mesura de la seua capacitat d'intercanvi catiònic. La concentració dels cations intercanviats  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  pels ions  $\text{NH}_4^+$ , es va determinar per la tècnica d'espectroscòpia d'absorció atòmica en flama.

En el cas de les zeolites de millor morfologia de cristalls i relació molar Si/A l'igual a la unitat, la capacitat d'intercanvi catiònic del Na presenta valors alts,  $466.2\pm 12.4\%$  mequiv/100 g (A LTA, mostra Z1) i  $421,3\pm 19.0\%$  mequiv/100 g (A LTA, mostra Z2). En tant que la CIC dels cations K, Ca, Mg i Ca presenta valors xicotets en els dos casos. La CIC del  $\text{NH}_4^+$ , en els dos productes evidencia igualment valors alts,  $353.1\pm 7.8\%$  mequiv/100 g (A \*LTA, mostra Z1) i  $365.8\pm 5,9$  mequiv/100g (A \*LTA, mostra 2A).

Paraules claus: Revaloració de residus d'anoditzat d'alumini, NaP1 zeolita, A (LTA) zeolita, XRD, SEM, Absorció atòmica, Capacitat d'intercanvi catiónic, Reacció de Berthelot, Reactiu de la solució de salicil·lat-nitroprusiat, hidrotermal.

## **Publications**

Results of this PhD Thesis and other contributions have resulted in the following scientific publications:

Peñañiel-Villarreal, F., & Martínez-Mañez, R. (2019). Síntesis de Zeolitas utilizando como materia prima lodos de los procesos de anodizado de aluminio. *Revista Tecnología En Marcha*, 32(3), Pág. 12-23. <https://doi.org/10.18845/tm.v32i3.4476>

Peñañiel-Villarreal, F., & Martínez-Mañez, R. (2021). Recovery of aluminium, silicon, and alkali and alkaline earth elements from aluminium-anodizing residue by formation of zeolites. *Journal of Cleaner Engineering and Technology*, ISSN: 2666-7908, Vol: 5, Page: 100289. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100289>.  
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666790821002494>)



## **Abreviaciones, acrónimos y símbolos**

AAS- espectroscopía de absorción atómica

SEM – microscopio de barrido de electrones.

(SE) - detector de electrones secundarios

(BSE) - detector de electrones retrodispersados

(DRX) - Difracción de rayos X

EDS - espectrometría por dispersión de energías de rayos X

(  $\lambda$  ) - longitud de onda

Abs – absorbancia (nm)

nm – absorbancia en nanómetros, medida de longitud que equivale a la milmillonésima parte del metro.

IDM - Instituto interuniversitario de investigación de reconocimiento molecular y desarrollo tecnológico

hPa-hectopascal

Pa - pascal

M-Molaridad

mA – miliamperios

kV – kilovoltios

– ángulo de difracción

BDH - Chemicals Ltd. Poole, England

CIC – capacidad de intercambio catiónico

$\mu$ L - microlitros

KeV – kilo electrón voltios

V – voltios

Si/Al – relación molar silicio/aluminio

Na/Al – relación molar sodio/aluminio

Na/Si – relación molar sodio/silicio

Na/(Ca+Mg) – relación molar sodio/(calcio + magnesio)

g/100g – gramos/100g, %

mg – miligramos

mL – mililitros

n – tamaño muestral

NaP1 – zeolita NaP1

LTA – zeolita linde tipo A

HRI - humedad del residuo industrial de anodizado de aluminio, %w/w

(NaOH : RIH, mL : g) - relación volumen a peso de la solución de hidróxido de sodio al residuo húmedo de anodizado de aluminio

(RIH : SSGA, g : mL) - relación peso a volumen del residuo industrial húmedo de anodizado al silicato de sodio grado analítico.

(Tr, °C), temperatura de reacción.

(tr, hr), tiempo de reacción.

(Ts, °C) - temperatura de secado (cristalización)

(ts, hr) - tiempo de secado (cristalización)

DI - agua destilada.

HSSC - humedad del silicato de sodio comercial, %w/w

(RIH : SSCH, g/g) - relación en peso del residuo industrial de anodizado, húmedo al silicato de sodio comercial, húmedo.

(RIS: SSCH, g/g) - relación en peso del residuo industrial de anodizado deshidratado al silicato de sodio comercial, húmedo.

## ÍNDICE DE MATERIAS

	Página
<b>Capítulo 1.</b> Introducción y visión general del proyecto	1
1.1 Introducción	1
1.2 Justificación del proyecto	2
1.3 El comportamiento y los efectos ambientales del aluminio	3
1.4 Pertinencia	7
1.5 Propósito de la presente investigación	8
1.6 Preguntas importantes relacionadas con la presente investigación	8
<b>Capítulo 2.</b> Objetivos	10
2.1 Objetivo general	10
2.2 Objetivos específicos	10
<b>Capítulo 3.</b> Información general sobre las características fisicoquímicas del aluminio anodizado y las zeolitas	12
3.1 Aluminio anodizado	12
3.2 Zeolitas	19
3.2.1 Estructura de las zeolitas	19
3.2.2 Propiedades de las zeolitas	26
3.2.3 Aplicaciones de las zeolitas	31
<b>Capítulo 4.</b> Estado del arte en la síntesis de zeolitas	34
4.1 Introducción	34
4.2 Estado del arte en la síntesis de zeolitas utilizando reactivos puros	34
4.3 Estado del arte en la síntesis de zeolitas revalorizando residuos industriales	42
4.4 Conceptos relacionados	61
<b>Capítulo 5.</b> Métodos de muestreo, síntesis de las zeolitas y métodos de análisis	66
5.1 Introducción	66
5.2 Muestreo en el sitio de lodos de anodizado de aluminio	69
5.3 Determinación del contenido de humedad y pH de los lodos de anodizado	71
5.4 Caracterización de la morfología por microscopía electrónica de barrido	75
5.4.1 Fundamento de la técnica	75
5.4.2 Recubrimiento de la muestra deshidratada	76
5.4.3 Condiciones de operación del microscopio de barrido de electrones.	76
5.5 Determinación de cationes por absorción atómica con llama	76
5.5.1 Fundamento de la técnica	77
5.5.2 Material de laboratorio y reactivos a utilizar	77
5.5.3 Equipos	77
5.5.4 Procedimiento	78
5.6 Determinación de la mineralogía por difracción de rayos X	82
5.6.1 Fundamento de la técnica	83
5.6.2 Equipo y condiciones de operación del equipo sobre muestras en polvo	84
5.7 Determinación de la capacidad de intercambio catiónico	85
5.7.1 Objetivo	85
5.7.2 Alcance del método	85
5.7.3 Fundamento del método	85
5.7.4 Reactivos	86
5.7.5 Equipo	88
5.7.6 Procedimiento	89
5.8 Diseños experimentales de síntesis	94
5.9 Vacíos en información	103

	Página
<b>Capítulo 6. Resultados y discusión</b>	104
6.1 Caracterización fisicoquímica de los lodos de anodizado de aluminio	104
6.1.1 Contenido de humedad y alcalinidad	104
6.1.2 Composición química	105
6.1.3 Mineralogía por DRX	113
6.2 Síntesis de Zeolita NaP1	115
6.2.1 Síntesis con agente de mineralización NaOH 0.5M	115
6.2.2 Síntesis con agente de mineralización NaOH 1.0M	117
6.2.3 Síntesis con agente de mineralización NaOH 1.5M	119
6.2.4 Síntesis con agente de mineralización NaOH 2.0M	124
6.2.5 Síntesis con agente de mineralización NaOH 2.5M	126
6.2.6 Síntesis con agente de mineralización NaOH 3.0M	129
6.3 Síntesis de Zeolita Linde Type A (LTA)	134
6.3.1 Caracterización del silicato de sodio comercial	134
6.3.2 Resultados de síntesis de LTA muestras 1A y 1B	135
6.3.3 Resultados de síntesis de LTA muestras 2A y 2B	139
6.3.4 Resultados de síntesis de LTA muestras 3A y 3B	142
6.3.5 Resultados de síntesis de LTA muestras 4A y 4B	146
6.3.6 Resultados de síntesis de LTA muestras 5A y 5B	148
6.4 Evaluación comparativa de los resultados de mineralogía para todos los productos sintetizados	152
6.4.1 Zeolita NaP1	152
6.4.2 Zeolita LTA	152
6.5 Capacidad de intercambio catiónico de la Zeolita Linde Tipo A (LTA) sintetizada.	157
6.6 Aplicaciones de la zeolita LTA y NaP1-GIS	161
<b>Capítulo 7. Conclusiones y Recomendaciones</b>	163

# Capítulo 1

## Introducción y visión general del proyecto

### 1.1 Introducción

El propósito del primer capítulo “Introducción y visión general del proyecto” es poner al lector en contexto del presente proyecto mediante el detalle de la estructura de la tesis en su conjunto y de este capítulo en concreto, de forma que sea posible visualizar su potencial aporte socio-ambiental, resultante de la revalorización de los residuos industriales del pasivado del aluminio, esto es, la justificación del trabajo realizado. Este concepto que se alinea con el pensamiento de la economía circular.

Así, en este primer capítulo se explica el comportamiento y los potenciales efectos ambientales del aluminio, cuando sus concentraciones en el entorno ambiental superan las tolerancias establecidas por la normativa. Todo esto nos conduce a derivar en la pertinencia del estudio para finalmente concluir con el propósito de la presente investigación y las preguntas que se espera contestar con los resultados correspondientes.

En los siguientes capítulos se planteará el objetivo general del proyecto, así como los objetivos específicos que permitirán alcanzar el objetivo general (capítulo 2). En el capítulo 3 se llevará a cabo una revisión de los procesos en los que se genera residuos de aluminio para permitir al lector comprender el valor de la recuperación de este material. También en este capítulo se lleva a cabo una revisión de las estructuras de las zeolitas, de sus propiedades y sus aplicaciones para contextualizar la metodología a aplicar para el

uso del residuo del anodizado de aluminio como materia prima. El capítulo 4 “Estado del arte en la síntesis de zeolitas” abunda en la revisión de literatura técnica relacionada con la síntesis de zeolitas tanto a partir de productos químicos puros como utilizando diferentes residuos industriales.

En el capítulo 5 “Métodos de muestreo, síntesis de las zeolitas y métodos de análisis” se describe el método aplicado por el autor de la investigación en la toma de muestras de los residuos industriales del pasivado del aluminio en las bodegas de almacenamiento de los residuos industriales, los procedimientos de síntesis aplicados para la obtención de las zeolitas NaP1 y LTA, así como los métodos de análisis y caracterización de las zeolitas obtenidas. Los capítulos 6 y 7 hacen relación a los resultados obtenidos, la discusión desarrollada en torno a los resultados y finalmente las conclusiones, respectivamente.

## **1.2 Justificación del proyecto**

La presente investigación es de interés teórico-práctico ya que intenta aportar una solución teniendo en cuenta aspectos ambientales, tales como el beneficio ambiental y social que potencialmente puede devenir de la reutilización de lodos industriales, en concreto en este caso, de lodos provenientes del tratamiento de los residuos industriales del anodizado de aluminio, en lugar de que sean depositados en vertederos de residuos.

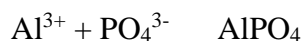
La idea cae dentro del principio de gestión ambiental denominado “Responsabilidad Integral”, por el cual, los fabricantes tienen la responsabilidad de la gestión integral del manejo de procesos, productos químicos y residuos generados, incluida la disposición final de éstos y los impactos ambientales que puedan ocasionarse debido a prácticas inadecuadas.

La presente investigación permite valorizar los lodos provenientes de la industria del anodizado de aluminio. Al valorizar estos residuos reconocemos la presencia de

elementos valiosos en los residuos y tratamos de recuperarlos directa o indirectamente como en el presente caso, a través de síntesis de productos útiles y reciclarlos utilizándolos como materia prima para sintetizar otros productos, tales como zeolitas, cuyos precursores se encuentran en los mencionados residuos.

### **1.3 El comportamiento y los efectos ambientales de aluminio**

El aluminio, dependiendo de su concentración en el suelo y en el agua, desempeña un papel importante, como la estimulación del crecimiento de ciertas plantas, especialmente aquellas adaptadas a suelos ácidos, sin embargo, también tiene efectos tóxicos, si es que su concentración rebasa los límites máximos permitidos por la normativa ambiental. Dentro del contexto de toxicidad, se ha reportado que el aluminio tiende a formar enlaces con el fósforo del suelo y de las raíces de las plantas, causando deficiencia de fósforo, lo cual afecta su crecimiento. Dentro de este contexto se reporta que la reacción del fosfato trisódico con el aluminio soluble es (Rodolfi y Pelizzarim 2014):



Al respecto Yang *et al* (2006) menciona que la capacidad de adsorción de fosfatos es mayor en la región de pH ácido que en la región de pH alcalino y la capacidad de adsorción mejora con la presencia de gran cantidad de granos finos de lodo de aluminio.

Como se indicó anteriormente los lodos de aluminio tanto provenientes de las plantas de oxidación anódica de aluminio como de las plantas de potabilización de agua con sulfato de aluminio utilizado como coagulante, se depositan en vertederos controlados y no controlados. Desde estos vertederos el aluminio puede drenar al agua subterránea y de aquí emerger al agua superficial.

Además, la presencia de lluvia ácida altera el pH del suelo, del agua superficial y subterránea, disminuyendo su valor hasta niveles en que se libera el aluminio de la matriz que lo contiene. El aumento de la cantidad de aluminio en solución hace que la relación molar Calcio/Aluminio disminuya, lo que afecta la vida acuática por alteración de su ciclo

reproductivo, y favorece la absorción de aluminio por las raíces de las plantas, causando su deterioro (Mackenzie y Masten, 2004).

Se han reportado rangos de pH típicos en vertederos nuevos que varían entre 4.5 y 7.5. La relación que existe entre valores de pH ácido y la presencia de aluminio en solución es evidente, así en lagos suecos a pH 4.5 se ha encontrado hasta 200 µg/l de aluminio, rebasando los 600 µg/L a valores 4 de pH (Mackenzie y Masten, 2005. P. 322 y 542), superando en este caso los criterios de calidad del agua para la preservación de flora y fauna establecidos por la EPA, que para concentración continua es de 87 µg/L (EPA, 2017).

El incremento de la acidez del suelo también incrementa significativamente la movilidad del aluminio y de metales pesados en el suelo y sedimentos (Kluczka, *et al.*, 2012). Esto coincide con lo mencionado por Kiely (Kiely, 2003) quien alerta que a niveles de pH entre 4.0 y 4.5, el aluminio se encuentra como aluminio monómero biodisponible, y que así es altamente tóxico para los organismos acuáticos.

Kluczka, *et al.*, (2017) en su publicación “Assessment of aluminum bioavailability in alum sludge for agricultural utilization”, mencionan que los iones inorgánicos de aluminio  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$  y  $[Al(OH)_2(H_2O)_4]^+$ , presentes en los lodos de aluminio resultantes de la potabilización de agua y en tratamiento de agua residual con sales de aluminio, son tóxicos para algunas plantas, tales como coníferas, tomates, lechugas, remolacha, alfalfa, cebada, algunas especies de pasto y trigo. Los investigadores agregan que el incremento de las formas  $Al^{3+}$ ,  $AlOH^{2+}$  y  $Al(OH)_2^+$  en la dieta pone en riesgo la salud de humanos y animales. Agregan que las personas no expuestas directamente a fuentes de aluminio, como es el caso ocupacional, las vías comunes de ingreso oral al torrente sanguíneo son a través de los alimentos y el agua. Concluyen que el exceso de aluminio se asocia a los desórdenes neurológicos y el deterioro cognitivo y recomiendan avanzar en investigaciones relativas a este tema.

También se ha reportado que el aluminio afecta la actividad de las enzimas responsables de hacer posible el acceso de polisacáridos en las paredes celulares, modificando la estructura y funcionamiento de la membrana del plasma, lo cual dificulta el acceso y transporte de elementos como el Ca, Mg, P, K, además de interferir en la



hidratación de las plantas (Foy, 1974; Foy *et al.*, 1978; Kochian, *et al.*, 2004 en Bojórquez, *et al.*, 2017).

Además, se atribuye al aluminio que es el primer factor en la reducción del rendimiento de los cultivos en suelo ácidos (Ma, *et al.*, 2002; Kochian, *et al.*, 2005 en Bojórquez, *et al.*, 2017).

En cuanto al impacto del aluminio en la salud humana principalmente vía el agua y alimentos, Llopis y Díez (2002), en su revisión y análisis de 432 referencias bibliográficas establecen que, en estudios en 88 distritos de Gales e Inglaterra, el riesgo de contraer la enfermedad del Alzheimer, es de 1.5 veces mayor en los distritos en los que la concentración media del aluminio en el agua, superaba los 0.11 mg/L, lo cual dio inicio a mayor investigación en el tema. Resultados de varios estudios reportan una asociación de 3 entre el apareamiento de la enfermedad y la causa de tomar agua con concentraciones de aluminio superiores a 0,1mg/L, desapareciendo la asociación a pH del agua de 7.3.

La normativa de la Unión Europea ha establecido como límite máximo permisible para agua de consumo humano 0.2 mg/L. Este límite ha sido igualmente recomendado por la normativa australiana (Queensland Government, 2002 en Krewski *et al.*, 2007).

Las guías operacionales en Canadá para plantas de potabilización de agua que utilizan tratamiento convencional han establecido como límites del nivel de aluminio residual de <0.1mg/L y para otro tipo de tratamiento en base a sales de aluminio como coagulantes han establecido como nivel máximo operacional <0.2 mg/L (Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water, 2006 en Krewski, *et al.*, 2007).

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos - EPA, por sus siglas en inglés, ha fijado los criterios de calidad del agua para la preservación de la flora y fauna acuáticas referidos a la presencia de aluminio, en 750 µg/L como máximo valor, mientras que, al darse una concentración continua del contaminante, el criterio de calidad es mucho más estricto, esto es, 87 µg/L. Es de notar que estos límites están expresados en términos de aluminio total recuperable. El criterio de calidad del agua para una

situación de contaminación continua con aluminio, es mucho más estricto que para el arsénico, que es de 150 µg/L (EPA, 2017).

En Ecuador los criterios de calidad del agua para la preservación de la vida acuática y silvestre en agua dulce son 100 µg/L y para agua marina y de estuario, el criterio de calidad es 1500 µg/l. En caso de que el pH del agua sea menor que 6.5 el criterio de calidad es 5 µg/l. En tanto que el criterio de calidad del agua para uso agrícola y pecuario es de 5000 µg/l. Igualmente para descarga de efluentes al sistema de alcantarillado y a cuerpos de agua dulce se establece una tolerancia de aluminio total de 5000 µg/l. Para descargas de efluentes conteniendo aluminio a cuerpos de agua marina, sea que las descargas se hagan en zonas de rompiente o descarga a través de emisarios submarinos, el límite máximo permisible es de 5000 µg/L (A.M. 097-A, 2015)

En Argentina los límites máximos de concentración de aluminio en efluentes industriales de los procesos de anodizado se han establecido por cuerpo receptor, esto es, cuando las descargas de los efluentes se realizan a un cuerpo de agua superficial, el límite máximo permisible es una concentración de aluminio de 2,0 mg/L y los límites máximos permisibles si las descargas se hacen al suelo o en mar abierto son 1,0 mg/L y 5,0 mg/L, respectivamente (Rodolfi y Pelizzari, 2014).

A partir de esto se puede afirmar que no es una buena práctica depositar los lodos de aluminio en vertederos, pues dependiendo de las condiciones de pH del suelo y del agua, se tendrá la presencia de iones de aluminio tóxicos en sus matrices, poniendo en riesgo la vida acuática y la salud de personas, que eventualmente pueden consumir el agua de pozo o de cuerpos superficiales. Por lo tanto, todo esfuerzo que se haga para evitar esta forma de disponer este tipo de residuos en vertederos, asegura la no biodisponibilidad del aluminio. Esto es congruente con el principio de precaución, bajo el cual, aunque no haya evidencia contundente del impacto en la salud de una determinada causa, se debe adoptar medidas de prevención, como son el adecuado manejo de este tipo de residuos industriales asociados a la industria del aluminio.

De esta información se colige la necesidad de profundizar en la investigación de alternativas de recuperación del aluminio presente en la matriz de lodos o líquidos, sea

vía directa o indirectamente mediante la síntesis de otros productos, tales como zeolitas, que pueden tener usos industriales. Esto permitiría abandonar la práctica tradicional de la disposición de estos residuos industriales en el medio ambiente y de esta manera se asegura el cumplimiento de la normativa ambiental detallada.

Este trabajo potencialmente aporta como información nueva, las condiciones experimentales para la reutilización de los residuos de anodizado de aluminio, en la síntesis de zeolitas. Cabe puntualizar que no existe información sobre este tema en particular.

Por lo dicho, la presente investigación se realizó para intentar encontrar una alternativa viable a la disposición directa de los lodos de anodizado de aluminio en vertederos, esto dentro del contexto de economía circular, que además del beneficio ambiental permite una recuperación indirecta del aluminio alojados en la matriz húmeda de los lodos de anodizado, que induce a lograr un beneficio económico.

## **1.4 Pertinencia**

Este estudio es pertinente dentro del contexto ambiental y, a través de la química, hace su aporte, para sugerir el manejo de residuos revalorizando los mismos, transformándolos y tornándolos útiles, evitando de esta manera su disposición en vertederos. Esto es coherente con uno de los principios de desarrollo sostenible que establece que el desarrollo genuino es el avance económico manteniendo el aire, suelo y agua, limpios.

Un segundo principio de desarrollo sostenible que tiene relación con el proyecto es el de “Huella Ecológica”, que es el área de tierra y agua biológicamente productiva requerida para producir los recursos consumidos y asimilar los desechos producidos por los humanos. En este sentido si los residuos son dispuestos de manera indefinida en vertederos, puede llegar un momento en que se rebase la biocapacidad del ecosistema, esto es, la capacidad de éste para degradar los desechos y recuperar su equilibrio, aunque los metales no se degradan sino que permanecen en las matrices de agua, suelo y aire,

otros como el cadmio ingresa en la cadena trófica de la cadena alimenticia, otros más agresivos como el mercurio se bioacumulan en los tejidos (Kates y Leiserowitz, 2005).

El plantear una alternativa para la gestión de los lodos provenientes de los proceso y operaciones unitarias del pasivado mediante el anodizado del aluminio, permite atender la demanda de la normativa, que es evitar la sobresaturación de los vertederos a residuos de anodizado y de recuperar, reusar o reciclar dichos residuos, mediante su valoración en términos de recuperación indirecta del aluminio, silicio, cationes alcalinos y alcalinotérreos.

### **1.5 Propósito de la presente investigación.**

El propósito del presente trabajo es investigar la posibilidad de utilizar los residuos industriales provenientes del pasivado del aluminio por el proceso electrolítico de oxidación anódica del aluminio, como materia prima para la síntesis de las zeolitas NaP1 y LTA y, aportar así con nuevo conocimiento a la tendencia de obtener tamices moleculares en base a desechos industriales dentro del contexto de la economía circular.

### **1.6 Preguntas importantes relacionadas con la investigación.**

Dentro del contexto de economía circular, el presente proyecto buscó contestar a las siguientes preguntas, cuya respuesta permitió encontrar un uso ambientalmente sostenible de los residuos provenientes de la industria del pasivado del aluminio:

- ¿Es necesario enriquecer el residuo industrial con silicio a fin de lograr las relaciones molares de las zeolitas NaP1 y LTA?
- ¿En qué proporciones se debe combinar el residuo industrial húmedo que contiene aluminio y silicio con el producto que lo enriquece con silicio y sodio para viabilizar la síntesis de las zeolitas NaP1 y LTA?
- ¿Qué concentración debe tener el agente de mineralización de los precursores de formación de las zeolitas?

- ¿Cuáles son la temperatura y tiempo de reacción para que el aluminio y silicio contenidos en los lodos procedentes del tratamiento físico químico de los efluentes de los procesos de decapado, anodizado, coloreado y sellado de las estructuras de aluminio y recuperación del aluminio de los troqueles de extrusión, pasen a ser compuestos solubles que potencien la síntesis de las zeolitas objeto de la investigación?

# Capítulo 2

## Objetivos

### 2.1 Objetivo general

En el capítulo 1 se analizó el problema derivado de la inadecuada gestión de los lodos resultantes del tratamiento de los baños gastados de los procesos de pasivado del aluminio por oxidación anódica de los productos fabricados en aluminio. De este análisis emerge la justificación del proyecto, que se complementa con los fundamentos del proyecto y la pertinencia del mismo. En el presente capítulo se exponen los objetivos de la presente investigación.

Sintetizar la zeolita NaP1 y la zeolita LTA utilizando como fuente de aluminio, silicio, cationes alcalino y alcalino térreos los lodos procedentes del tratamiento físico y químico de los efluentes de los procesos y operaciones unitarias del pasivado por oxidación electroquímica anódica del aluminio y finalmente sometidos a operación mecánica en filtro prensa para reducir su humedad. Esto a fin de valorar el deshecho industrial como materia prima y evitar su disposición en vertederos mal diseñados y controlados, potenciando así, el cumplimiento de la normativa ambiental de Ecuador que regula la implementación de sistemas de recuperación, reúso y/o reciclaje de este tipo de residuos para prevenir los pasivos ambientales.

### 2.2 Objetivos específicos

Los objetivos específicos pueden resumirse en los siguientes:

- ) Realizar el muestreo compuesto del inventario promedio mensual de los residuos industriales resultantes del pasivado de los productos extruidos en aluminio.
- ) Caracterizar las muestras de lodos húmedos de anodizado, en términos de los contenidos de aluminio y silicio como precursores en la síntesis de zeolitas, además de metales alcalino y alcalino térreos, como elementos para balancear la carga eléctrica necesaria en una zeolita.
- ) Investigar la necesidad de enriquecer el residuo industrial con silicio proveniente de una fuente externa de silicio.
- ) Caracterizar los residuos industriales de aluminio, determinando el contenido de humedad, su morfología y su mineralogía.
- ) Realizar los procesos de síntesis a nivel de laboratorio, utilizando para la síntesis de la Zeolita GIS-NaP1 la solución de silicato de sodio grado analítico y para la síntesis de la Zeolita LTA el silicato de sodio polvo húmedo grado comercial.
- ) Caracterizar el polvo húmedo de silicato de sodio en términos de humedad y composición química.
- ) Identificar la morfología y mineralogía de las zeolitas NaP1 y LTA creado en el laboratorio y contrastar los resultados con información obtenida de la síntesis de estas dos zeolitas con base en base a residuos industriales.
- ) Determinar la capacidad de intercambio catiónico de la zeolita LTA y comparar este parámetro con productos sintetizados con base en residuos industriales.
- ) Con base en el análisis de resultados, determinar las mejores condiciones para la síntesis de las zeolitas.

# Capítulo 3

## Información general sobre las características fisicoquímicas del aluminio anodizado y las zeolitas

Es necesario conocer cómo se originan los residuos industriales que se utilizaron como materia prima en el presente trabajo y cómo se gestionan los mismos. Por tanto, se inicia este capítulo describiendo de manera general los procesos y operaciones unitarias del pasivado del aluminio mediante la oxidación anódica de la capa superficial del aluminio y de esta descripción se infiere el problema existente que se intenta resolver. También es importante describir el uso de los metales recuperados para crear materiales conocidos como zeolitas, que se utilizan ampliamente en el tratamiento de aguas y en otras industrias.

### 3.1 Aluminio anodizado

Los materiales estructurales de aluminio anodizado se utilizan a escala mundial en todas las construcciones, por lo que la demanda de los mismos está en creciente incremento. Así en el período entre enero y agosto del 2017 se produjo a nivel mundial sobre los 40 millones de toneladas métricas de aluminio (International Aluminium Institute, 2017). Debido al incremento de la población a nivel mundial, la demanda de bienes de la construcción y otras actividades que requieren de aluminio experimenta un creciente incremento. En esta producción de aluminio se generaron residuos industriales sólidos, líquidos y pastosos (lodos), cuyos métodos de gestión se enfocan en la incineración y en la disposición final en vertederos controlados y no controlados. La



incineración también genera residuos industriales, vía emisiones al aire, descargas a la tierra, y cenizas que se gestionan por disposición en celdas controladas o por disposición en vertederos.

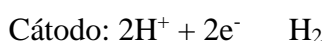
La industria del aluminio abarca procesos desde la explotación minera hasta la industrialización y dentro de este espectro, se tiene una línea de producción, denominada “pasivado” mediante “anodizado” que ha connotado el interés del presente trabajo, el mismo que estará relacionado con la gestión actual de residuos industriales de Ecuatoriana de Aluminio-CEDAL (Corporación Ecuatoriana de Aluminio) de Ecuador. La empresa utiliza lingotes de aluminio importado, códigos 6063, 6061 y 6005, para aplicaciones arquitectónicas y estructurales, que son aleaciones de aluminio, silicio y magnesio (Figura 1), en mezcla en proporciones preestablecidas con aluminio recuperado de chatarra de aluminio.



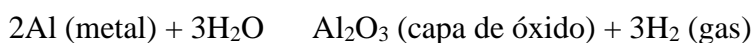
*Figura 1.* Aluminio 6063 aleación de aluminio-silicio-magnesio (Fotografía tomada en planta con autorización de la Empresa)

Los procesos de anodizado electrolítico del aluminio se inician con el decapado ácido, utilizando bifluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ). Esta modificación es de aplicación reciente, pues previamente el decapado se hacía en baños de hidróxido de sodio. El baño se contamina progresivamente con fluoruro de aluminio ( $\text{AlF}_3$ ) y tan pronto su concentración llega al 10% se procede al tratamiento del efluente y el residuo pastoso parcialmente deshidratado en filtro prensa se almacena para su ulterior disposición.

La siguiente etapa es el “pasivado” (pasivación) de la superficie del aluminio, que es un proceso electroquímico que permite proteger al material de la corrosión. Esta característica del metal se obtiene mediante la oxidación de la superficie del aluminio aplicando la tecnología de “anodizado,” que consiste en la inmersión de las piezas de aluminio, que actúan como ánodo, en un baño electrolítico de ácido sulfúrico. Se hace pasar una densidad de corriente que fluctúa entre 1 y 3 amperios por decímetro cuadrado ( $A/dm^2$ ) para el caso del electrolito ácido sulfúrico. Durante el proceso electrolítico se desarrollan las siguientes reacciones químicas sobre las superficies de los electrodos:



La reacción total es:



Una vez formado el óxido de aluminio, debido al pH, parte del mismo se disuelve como  $Al^{3+}$  que formará los correspondientes sulfatos de aluminio disueltos.

El material de aluminio luego del proceso de anodizado puede pasar directamente al proceso de sellado, que permite reducir la porosidad del metal, con lo que se limita la absorción de humedad. El proceso de sellado se realiza en un baño de agua tratada en un sistema de ósmosis inversa. El agua tiene en solución aditivos ( $\sim 3.0$  g/L), con iones fluoruro ( $\sim 600$  ppm), y se mantiene a una temperatura de  $30^\circ C$ . El proceso de sellado se realiza por inmersión del material en el medio descrito por un tiempo de 10 minutos.

Determinada cantidad de producto anodizado es sometido al coloreado sea en tonalidad dorada o bronce. Para obtener producto anodizado y coloreado en tonalidad bronce, se introduce el material anodizado en una solución de ácido sulfúrico ( $\sim 22$  g/L), al que se añade sulfato de estaño ( $\sim 10$  g/L) y se ajusta la temperatura a  $20^\circ C$ . Este producto pasa finalmente al proceso de sellado descrito previamente.

Para obtener producto anodizado y coloreado en tonalidad dorada, los perfiles de aluminio anodizado se introducen en una solución de ácido sulfúrico (~10 g/L), al que se ha añadido permanganato de potasio (~3 g/L). El coloreado se realiza a una temperatura de 22°C, luego de lo cual el producto coloreado se somete al proceso de sellado descrito anteriormente.

Luego de cada proceso de tratamiento químico, el producto es sometido a operaciones de lavado y enjuague en agua parcialmente blanda y a temperatura ambiente.

Por otra parte, las matrices de acero resistentes a elevadas temperaturas, que se utilizan para moldear los perfiles de aluminio también quedan impregnadas con aluminio que se debe que eliminar (Figura 2). Este aluminio se recupera con baños de hidróxido sódico en forma de sales de aluminio solubles. Una vez estos baños están gastados se envían a la unidad de tratamiento de aguas residuales.



*Figura 2.* Matrices de acero utilizadas para la extrusión de los lingotes de aluminio, que luego de varias operaciones quedan impregnadas de escoria de aluminio (Fotografía tomada en planta con autorización de la empresa)

Así, para eliminar las escorias de aluminio de las matrices de extrusión (3300 diseños) se prepara baños de alta concentración de hidróxido de sodio. El baño de hidróxido de sodio se prepara mezclando este químico en gránulos en una cantidad de dos sacos de 45 kilogramos cada uno en un tanque de agua, cuyas dimensiones son de 0.80 m

x 0.70m x 1.50 m. El volumen del tanque es de 0.84 m<sup>3</sup>, y el 80% de su capacidad se llena con la solución cáustica, es decir 672 litros.

Las matrices impregnadas de aluminio durante el proceso de extrusión son colocadas en una cantidad de 10 a 20 unidades en canastillas que son introducidas en el baño de sosa utilizando un tecele. El tiempo de residencia de las matrices en el baño de sosa es de 8 horas. Si se trata de matrices tubulares y las que se utilizan para extruir perfiles sólidos, se someten a baño de sosa entre 25 a 30 matrices por lote.

Luego de 8 horas se saca la cesta metálica con las matrices libres de aluminio. El baño se deja enfriar y se descarta a un tanque reservorio desde donde se bombea a la planta de tratamiento de las aguas residuales, incluidas las aguas de lavado y enjuague. Esta operación se repite en los tres turnos de tal forma que la descarga de baño de sosa conteniendo aluminio residual bordea los 2 m<sup>3</sup> por día.

De estos procesos se obtiene efluentes ácidos y básicos con sales de aluminio, que se mezclan y se tratan fisicoquímicamente para finalmente obtener un lodo residual que pasa a un filtro prensa en donde es deshidratado parcialmente. El lodo húmedo es almacenado en sacos de yute (Figura 3) y finalmente dispuesto en rellenos de desechos urbanos.



*Figura 3.* Almacenamiento de lodos de los procesos de anodizado (Fotografía tomada en planta con autorización de la empresa)

CEDAL produjo un promedio de 8,433 toneladas de aluminio anodizado por año en el período 2006 a 2011 y generó un promedio de lodo de aluminio de anodizado, tanto del proceso del decapado como del proceso de anodizado, de 300 toneladas por mes o 3,600 toneladas de lodo por año, lo que arroja un indicador promedio de generación de lodo de 427 kg de lodos por tonelada de aluminio anodizado (Soria, 2013).

El indicador de generación de desechos industriales por peso de producción de aluminio anodizado es coherente con el mencionado por Berto (2010), que es de 475 kg de lodos por tonelada de aluminio anodizado, quien estima que en el 2002 se produjo 95,000 toneladas de lodos de aluminio anodizado en Italia, agregando que este aspecto es de una seria consideración ambiental.

Los lodos de anodizado de aluminio son catalogados como residuos especiales que según la Normativa Ambiental de la República de Ecuador (A.M. 061, 2015) se definen como “.....*Aquellos desechos que sin ser peligrosos, por su naturaleza, pueden impactar al ambiente o a la salud, debido al volumen de generación y/o difícil degradación y, para los cuales se debe implementar un sistema de recuperación, reúso y/o reciclaje con el fin de reducir la cantidad de desechos generados, evitar su inadecuado manejo y disposición, así como la sobresaturación de los rellenos sanitarios municipales....”.*

La información que existe sobre la utilización de residuos de la oxidación anódica de aluminio es limitada y básicamente se ha orientado a investigar la posibilidad de producir ladrillos.

Además de la obligatoriedad legal de implementar sistemas de gestión de los residuos anódicos, en la toma de decisiones se debe considerar que los costes por tonelada de disposición de residuos están en incremento. Así en Europa se ubican en el rango de €46.2/tonelada en España, y en Suecia alcanzan hasta €155/tonelada (Moreno, 2015), y €180/tonelada de manejo y disposición de lodos en Italia, sin considerar los costes de tratamiento, los de inversión, y depreciación de activos (Berto, 2010). Estos costes no incluyen los costes del impacto ambiental, tales como el de los pasivos ambientales que podrían generarse. La normativa de Ecuador mencionada regula la gestión ambiental de

los residuos de anodizado de tal manera que se debe evitar la sobresaturación de los rellenos sanitarios, para prevenir la generación de pasivos ambientales, que según el Observatorio de la Deuda Ecológica, Cátedra de la UNESCO, los define como “...*el conjunto de los daños ambientales, en términos de contaminación del agua, del suelo, del aire, del deterioro de los recursos y de los ecosistemas, producidos por una empresa durante su funcionamiento ordinario o por accidentes imprevistos a lo largo de su historia...*” (Russi et al., 2003).

En Ecuador los costes de incineración de residuos peligrosos ascienden en promedio a \$1/kg, que, expresados en euros y por tonelada, reflejan un coste de €1,200/ton, lo cual evidencia que es el coste más alto respecto a los vigentes en Europa. Esto motiva aún más el interés y el esfuerzo por encontrar soluciones para disminuir los residuos industriales, aplicando tecnologías limpias y además utilizar los mismos como materias primas en la síntesis de productos utilizables en la industria, en la agricultura o en la rama de ingeniería ambiental. Esta idea está centrada en el concepto de economía circular, que aborda el tema de la recuperación financiera de materiales útiles a partir de los residuos, lo que mejoraría el rendimiento económico de las empresas, evitaría los costes ambientales de tratar, disponer, y mantener los desechos, y minimizaría la generación de pasivos ambientales.

La alternativa a este esquema de administración ambiental de residuos es la valoración de éstos en términos energéticos. En este sentido, en 2015 la Industria Cementera de la Unión Europea reemplazó el 41% de combustibles convencionales por residuos valorados energéticamente (Moreno, 2015). Naturalmente que no existen estadísticas paralelas sobre el destino de las cenizas generadas por la combustión de estos residuos, lo cual es parte del principio de responsabilidad integral, que rige en el Código Orgánico del Ambiente del Ecuador, que incluye todas las fases de una actividad, el ciclo de vida del producto, y la gestión del desecho o residuo – desde la generación hasta el momento en que se lo dispone en condiciones de inocuidad para la salud humana y el ambiente (Código Orgánico del Ambiente, 2017).

Dentro de este contexto, el Plan de Residuos de Navarra 2017-2027 (Gobierno de Navarra, 2016), integra esta idea dentro del principio de ciclo de vida y economía circular

de los recursos, enfatizando en la realidad de que Europa se caracteriza por la escasez de materias primas y que es importante potenciar nuevos modelos de producción, complementados con la valoración de residuos, encaminados a incrementar la reincorporación directa de los materiales contenidos en los residuos al proceso productivo, o la reincorporación indirecta, como es el caso de la utilización de éstos en síntesis de nuevos productos. El principio concluye con la sentencia de que este modelo de producción traerá ventajas ambientales, sociales y económicas. Esto, que se conoce como reciclaje, conduce hacia un manejo sustentable de los procesos industriales en su conjunto.

De aquí la importancia de desarrollar un método que permita recuperar el aluminio metálico sea de los efluentes industriales antes de su ingreso a la planta de tratamiento o por recuperación indirecta del aluminio, del silicio, de los cationes alcalino y alcalino térreos, produciendo materiales de tipo zeolita mediante la utilización de los lodos. De esta manera se obtendrá un producto que incorpore aluminio, silicio, y otros cationes, tales como el calcio, magnesio, potasio y sodio, que están presentes también en la aleación de aluminio y que pasan finalmente a la matriz del lodo residual.

En la industria del galvanizado es posible recuperar los ácidos gastados y las soluciones del decapado alcalino, por destilación “flash,” que es la vaporización total o parcial de estas soluciones, que ocurre por la reducción de presión, haciéndolas pasar por una válvula de estrangulamiento. De esta forma es posible separar los ácidos o bases de los metales disueltos, hasta en un 90% y con trazas de metales menores a 1 ppm, permitiendo el reciclaje de los químicos (Freeman, 1995. pp 364).

## **3.2 Zeolitas**

### **3.2.1 Estructura de las zeolitas**

Esta sección aborda de manera general el tema de la estructura de las zeolitas, sus características, que determinan su aplicación y el propósito de la presente investigación.

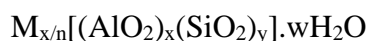
Las zeolitas son aluminosilicatos microporosos cristalinos compuestos por tetraedros  $TO_4$  (T=Si o Al), conectados entre sí a través de los átomos de oxígeno. Tanto los tetraedros de silicio como los tetraedros de aluminio pueden formularse como  $TO_{4/2}$ , es decir al estar conectados los tetraedros, su fórmula es  $TO_2$  ya que tetraedros adyacentes comparten oxígenos. La red cristalina de las zeolitas se presenta cargada negativamente por la presencia del  $[AlO_{4/2}]^-$  con carga negativa, en tanto que el tetraedro de Silicio,  $[SiO_{4/2}]$  se encuentra sin carga.

En una estructura compuesta únicamente por silicio, es decir  $SiO_{4/2}$ , ésta conduce a la forma  $SiO_2$ . Sin embargo, cuando el aluminio ocupa una posición tetraédrica en la estructura, las cargas de los oxígenos no son contrarrestadas puesto que el aluminio presenta una carga de “+3” quedando una carga residual de “-1” por cada aluminio presente en la estructura. La presencia de estas cargas negativas se compensa con la inserción en la estructura de cationes de metales alcalinos ( $Na^+$  o  $K^+$ ) o alcalinotérreos ( $Ca^{2+}$  o  $Mg^{2+}$ ), frecuentemente hidratados, alojados en canales o cavidades que son típicos de las estructuras zeolíticas (Auerback *et al.*, 2003).

Estructuralmente las zeolitas están constituidas por cajas, canales y cavidades de dimensiones moleculares, que permite la adsorción de moléculas o iones en función de su diámetro. Se han identificado 235 tipos de estructuras y cada una ha sido definida con un código de tres letras, por ejemplo, GIS para la estructura Gismondina (zeolita GIS), LTA para la estructura Linde tipo A (zeolita LTA). El código en general se deriva del nombre del tipo del material. Tanto las zeolitas sintéticas como las zeolitas naturales se caracterizan por una estructura conformada por celdas unidad de tetraedros  $TO_4$  (T representa átomos de Si, Al, P, Ge, Ti, etc.). Las celdas unidad de cada tipo de zeolita pueden variar mucho en tamaño y por tanto en contenido de átomos. Depende de la simetría de la estructura correspondiente. Las celdas unidad se conectan, en formas variadas de estructura, mediante átomos de oxígeno, dando como resultado unidades de celdas secundarias. Las celdas secundarias se definen por el número de átomos T formando unidades tipo anillo que pueden contener hasta 16 átomos T. Los arreglos de las celdas secundarias dan lugar a la formación de más unidades de poliedros más complejos, que se conoce como celdas compuestas. Así, diferentes tipos de estructura se construyen en base a las mismas celdas compuestas, por ejemplo, las estructuras de la



sodalita (SOD) y la zeolita LTA se forman con las mismas celdas compuestas, que forman la caja de la sodalita, que es un octaedro truncado definido por seis anillos de 4 celdas unidad (24 tetraedros T) y 8 anillos de 6 celdas unidad (48 tetraedros T), respectivamente (Hernández *et al.*, 2005):



Donde,

M: catión  $M^{n+}$  (Na, K, Li) y/o Ca, Mg, Ba, Sr)

n: valencia del catión

x: número de átomos de aluminio

y: número de átomos de silicio

w: número de moléculas de agua por fórmula

La relación (y/x) es la relación molar Si/Al, que puede adquirir valores en función del tipo de zeolita (1 y/x, virtualmente sin el catión aluminio) y evidenciar características específicas de las que dependerá la aplicación del material. En concordancia con la ley de limitación de enlaces de Lowenstein, la relación molar Si/Al no puede ser menor que la unidad, ya que en este tipo de minerales no es posible la presencia de enlaces Al-O-Al (Lowenstein, 1954). El número de tetraedros por fórmula viene representado por la sumatoria (x+y).

Tanto la relación molar como el armazón de la zeolita son factores a considerar para distinguir las diferentes especies de las zeolitas (Coomb *et al.*, 1997), por ejemplo, la Zeolita Linde Tipo A, tiene una relación molar Si/Al que tiende a la unidad y la zeolita ZK-4 tiene el mismo armazón que la Linde Tipo A, pero su relación molar Si/Al es 2.5. De igual forma las zeolitas Linde Tipos X (Si/Al, 2.5-3) e Y (Si/Al, 3-6) presentan un armazón similar al de la zeolita Linde Tipo A, pero con diferentes relaciones molares. (Bosch y Schifer, 1989).

Se han desarrollado zeolitas sintéticas que sobrepasan significativamente la relación molar Si/Al de las zeolitas naturales, por ejemplo, la Zeolita Socony Mobil – 5 (ZSM-5, por sus siglas en inglés) patentada por la Mobil Oil Company, tiene una relación molar (20 Si/Al ), lo que significa que prácticamente no tiene aluminio. Esta diferencia es extremadamente significativa, toda vez que la mordenita que es una zeolita natural silíceas, tiene una relación molar Si/Al de 5.5. Las zeolitas silíceas son proclives a almacenar hidrocarburos en su sistema de cavidades y canales, debido a su carácter hidrofóbico, además contienen menos cationes intercambiables.

La unidad primaria de construcción (PBU por sus siglas en inglés) de estas estructuras son los tetraedros  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  unidos por compartición de vértices formando puentes de oxígeno no lineales de naturaleza covalente-iónica o unidades secundarias de construcción (SBU por sus siglas en inglés).

Las unidades secundarias de construcción (SBU) pueden ocurrir adoptando diversas estructuras, como lo esquematizan las SBUs de la Figura 3.1. En cada vértice se ubica un tetraedro T (Baerlocher *et al.*, 2007).

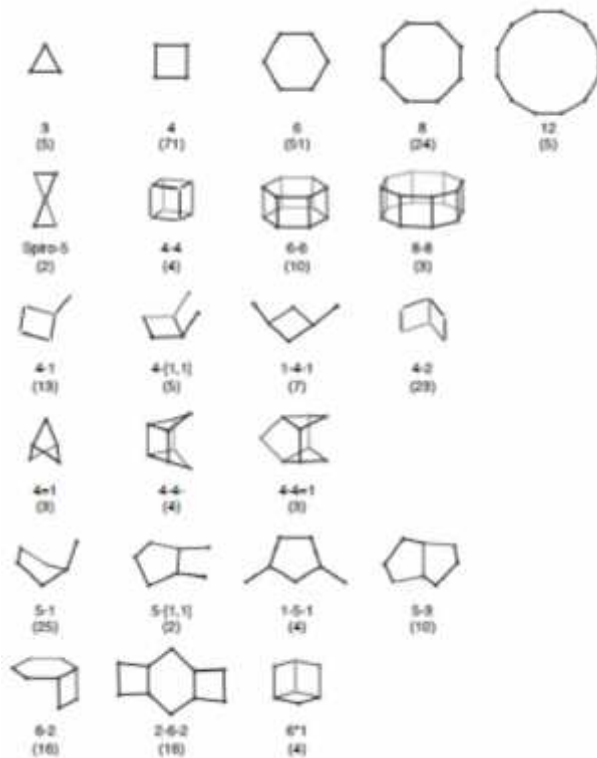


Figura 3.1. Estructura de las unidades secundarias de construcción. El número entre paréntesis indica la frecuencia de aparición de las unidades secundarias en la estructura total de la zeolita (Baerlocher *et al.*, 2007).

La estructuración de las unidades primarias y secundarias en complejos arreglos geométricos cristalinos tridimensionales para dar lugar a las zeolitas MFI (ZSM-5), FAU (Faujasita), LTA y SOD se observa en la Figura 3.2 (Baerlocher *et al.*, 2007; García y Pérez, 2002 en Pellejero, 2012)

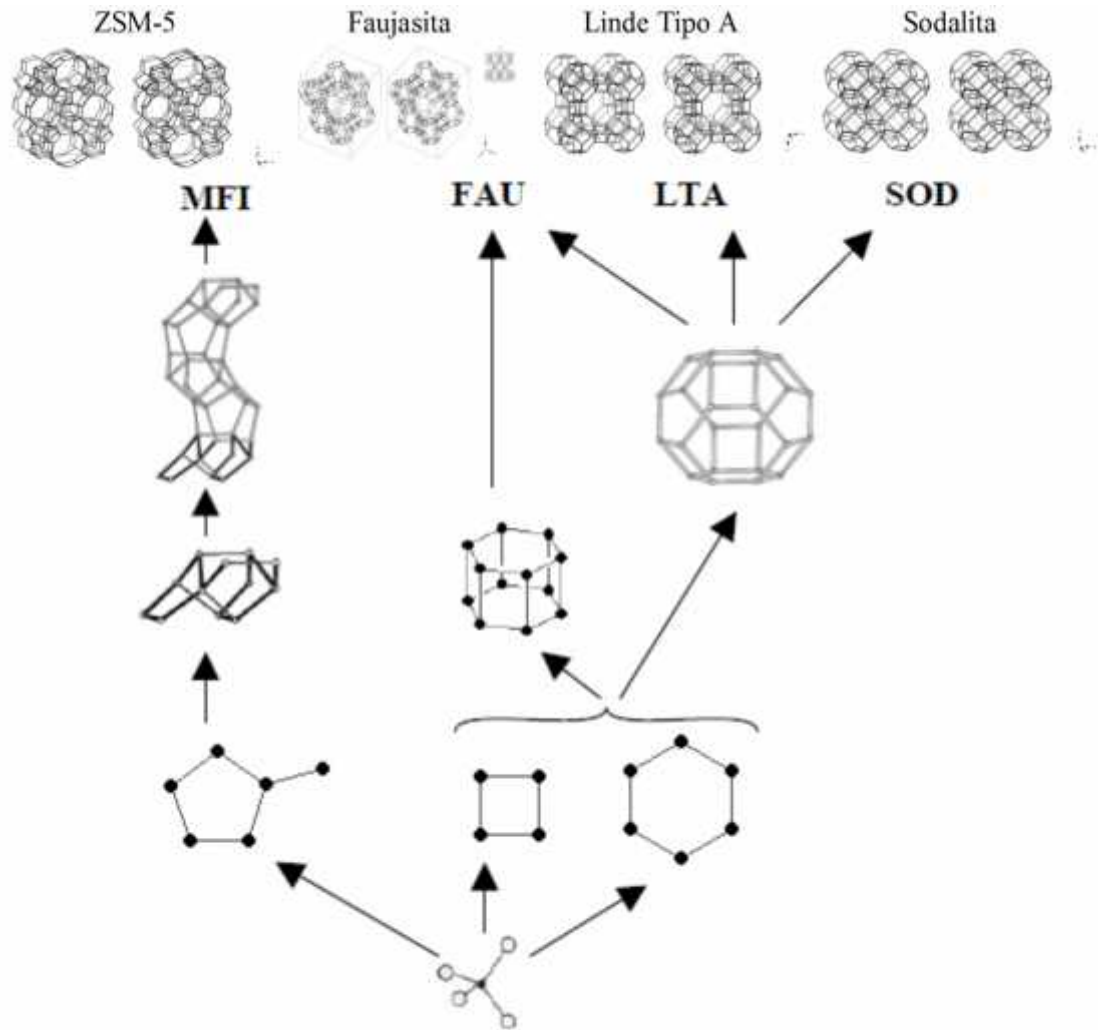
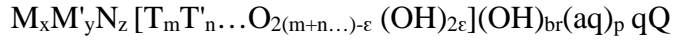


Figura 3.2. Enlace de las unidades de construcción (PBU y SBU) para formar las estructuras cristalinas tridimensionales de las zeolitas SMI, FAU, LTA y SOD.

Se ha propuesto una fórmula ampliada para describir químicamente, tanto las zeolitas naturales, que son de origen principalmente volcánico, como las zeolitas

sintéticas obtenidas a partir de materias primas puras y/o utilizando materiales de desperdicio industrial (Reháková *et al.*, 2004; Meier, 1986):



Donde,  $\varepsilon$  puede tener los valores 0, 1, 2, 3..., M y M' representan a los cationes intercambiables y no intercambiables respectivamente, N simboliza a los cationes no metálicos (que se eliminan generalmente por calor), (aq) son las moléculas de agua químicamente ligada a la zeolita (u otros ligandos a los tetraedros T), y Q representa a las moléculas de sorbatos que puede ser diferente al agua. La parte contenida entre corchetes representa la estructura de tetraedros de Si (T) y aluminio (T'), como los más importantes, pero además pueden existir tetraedros de Be, B, Ga, Ge, P, Zn.

Los tetraedros  $TO_4$  coordinados en grupos forman anillos, como lo evidencia la Figura 3.3. En este sentido el número de tetraedros  $TO_4$  define el diámetro de poro de la zeolita. Por ejemplo, el poro de la zeolita FAU está formado por 12 anillos y su diámetro de poro es de 7.4 angstroms ( o de 0.74 nm) (Hendriks *et al.*, 2017).

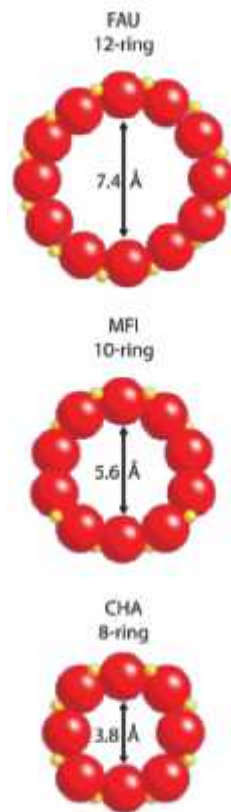


Figura 3.3 Relación entre el número de tetraedros TO4 y el diámetro de poro de las zeolitas FAU, MFI, CHA (Hendriks *et al.*, 2017).

Una primera clasificación de las zeolitas se ha propuesto en función del diámetro de poro, como zeolitas de poro extragrande ( $d_p > 0.9$  nm), de poro grande ( $0.6 < d_p < 0.9$  nm), de poro mediano ( $0.5 < d_p < 0.6$  nm) y de poro pequeño ( $0.3 < d_p < 0.5$  nm) (Costafreda, 2011). El diámetro de las cavidades varía de 6 a 12 Å. Una segunda clasificación la ha propuesto la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), para toda clase de materiales porosos, es decir sin ser exclusiva para las zeolitas, sugiriendo la clasificación de poros en microporos ( $d_p < 2$  nm), mesoporos ( $2 < d_p < 50$  nm) y macroporos ( $d_p > 50$  nm) (Rouquerol *et al.*, 2009). Siguiendo esta clasificación, las zeolitas se consideran materiales microporosos.

La unión de anillos forma cavidades y canales en la zeolita, en los que se alojan cationes y moléculas de agua y sus dimensiones condicionan el tamaño de las moléculas que pueden acceder desde el exterior al interior de los poros y este aspecto imparte propiedades características que definen su aplicación específica (Smith, 1988).

La Figura 3.4 esquematiza la unión de las unidades primarias, a través de iones de oxígeno, para formar las unidades secundarias y finalmente la unión de éstas dan lugar a la formación de la estructura cristalina tridimensional de la clinoptilolita (Margeta *et al.*, 2013)

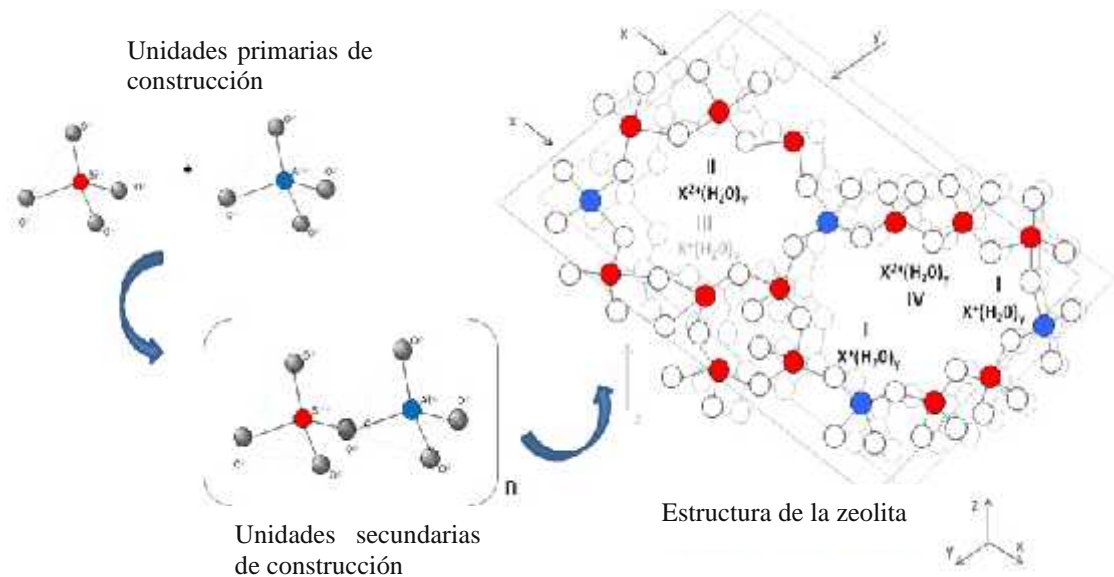


Figura 3.4. Enlace de las unidades de construcción (PBU y SBU) para formar la estructura cristalina tridimensional de la zeolita natural clinoptilolita.

### 3.2.2 Propiedades de las zeolitas

Las zeolitas tienen como principales propiedades, su carácter ácido-base, sus propiedades de adsorción, y la capacidad de intercambio catiónico. En los siguientes párrafos se revisa en forma sucinta estas tres características.

En el IUPAC el centro ácido Brønsted se define como una entidad molecular capaz de donar un hidrón (protón) a una base (es decir un ácido es un donador de un hidrón) o a la correspondiente especie química (IUPAC, 1997). De otro lado centro ácido de Lewis es la “entidad molecular,” y la correspondiente especie química que es un aceptor de un par de electrones y así es capaz de reaccionar con una base Lewis, formando un único producto Lewis que resulta de la adición de dos o más distintas moléculas, por compartir el par de electrones proveídos por la base. La nueva especie formada es

entonces referida como una base conjugada del ácido. Los dos tipos de centros ácido (Lewis y Brønsted) se pueden dar en las zeolitas, que por tanto se consideran materiales sólidos ácidos. Los centros ácidos de Brønsted se deben a los grupos OH y los centros ácidos de Lewis pueden formarse por sustitución isomorfa de  $\text{Si}^{4+}$  con cationes trivalentes como el  $\text{Al}^{3+}$ , puesto que el  $\text{Al}^{3+}$  genera una carga negativa en la estructura que es compensada por la presencia de un protón (Pal i y Valtchev, 2020). Los centros ácidos Lewis y Brønsted, y los centros básicos de Lewis se representan en la Figura 3.5 (Shevtsova, 1991).

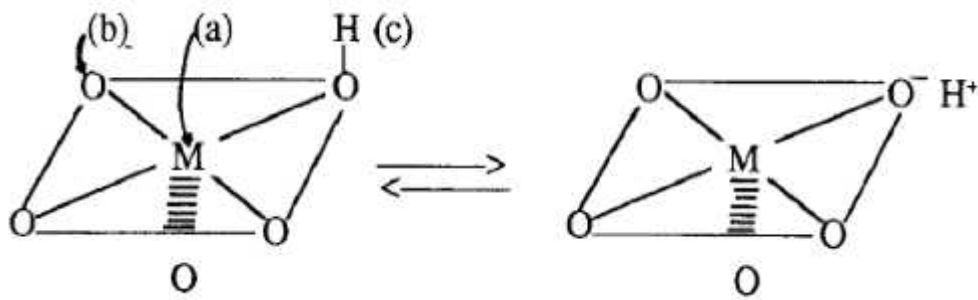


Figura 3.5. Centros ácidos de Lewis (a): cationes exteriores insaturados coordinadamente, centros básicos de Lewis (b): aniones exteriores, y centros ácidos de Brønsted (c): aniones que contienen el hidrógeno, pueden disociar con la formación de protones.

La fortaleza de los centros ácidos Brønsted es una función del valor del ángulo de la unión de los tetraedros T-O-T (Figura 3.6).



Figura 3.6. Ángulo ( $\alpha$ ) de unión de los tetraedros T-O-T (Pal i y Valtchev, 2020)

Kulprathipanja (2010) en su libro “Zeolites in industrial separation and catalysis”, resume que el carácter ácido, particularmente la acidez Brønsted, de las zeolitas las hace especialmente útiles en reacciones de catálisis. La ubicación, fortaleza y accesibilidad de estos centros ácidos cambian dependiendo de su composición (Si/Al) y la estructura de la zeolita. Así los diámetros de los poros de las zeolitas son inferiores a los 10Å, por lo que pueden alojar moléculas muy pequeñas y, además los poros son de tamaño uniforme, lo que les imparte características particulares de selectividad en catálisis que no se observa en los aluminosilicatos naturales y alúmina que previo a la aplicación de las zeolitas se utilizaron como catalizadores. Los diámetros de poro de los aluminosilicatos naturales y alúmina están entre 10Å-100Å, lo cual no los hace particularmente selectivos para reacciones catalíticas (Shevtova, 1991).

Corma (1997), en su artículo “From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and their use in Catalysis,” afirma que las zeolitas deben su aplicación en el campo de catálisis selectiva a su elevada área de superficie y capacidad de adsorción. Añade que las propiedades de adsorción de las zeolitas pueden ser controladas, pudiendo ser cambiadas de materiales hidrofóbicos a un tipo de materiales hidrofílicos. También indica que los centros activos, tales como los centros ácidos pueden ser generados en la estructura y su fortaleza y concentración pueden ser preparados de acuerdo a la aplicación del material. Menciona que la intrincada estructura de canales permite a las zeolitas presentar diversas formas de selectividad molecular, para conducir una reacción catalítica hacia la obtención de un producto específico, evitando reacciones secundarias no deseadas. Concluye afirmando que todas las propiedades mencionadas dependen finalmente de la estabilidad termal e hidrotermal de las zeolitas. Las zeolitas pueden ser activadas para producir materiales altamente estables, no únicamente resistentes al calor y al vapor sino también resistentes a los ataques químicos.

Las zeolitas KY y NaX presentan carácter anfótero, es decir actúan como ácidos o bases dependiendo de las propiedades de las moléculas adsorbidas en sus cavidades (Wallau y Schuchardt, 1995).

Las zeolitas de carácter ácido se utilizan como catalizadores para una amplia variedad de reacciones químicas, tales como deshidratación, isomerización y craqueo



catalítico, mientras que aún no se ha encontrado actividad catalítica en procesos químicos de las zeolitas básicas (Verdoliva *et al.*, 2019; Derouane *et al.*, 2013).

La siguiente característica en importancia de las zeolitas es la adsorción. La adsorción es un fenómeno de superficie, y se tienen dos tipos de adsorción (a) fisisorción y (b) quimisorción. Si el adsorbato y la superficie del adsorbente interactúan únicamente por la fuerza de Van Der Waals, entonces se habla de adsorción física o adsorción Van Der Waals. Las moléculas adsorbidas están débilmente unidas a la superficie y el calor liberado es bajo ( $\sim 5$  kcal/mol) (Glasstone, 1961), comparable con la entalpía de vaporización de la sustancia adsorbida (adsorbato). Un incremento de temperatura disminuye marcadamente la capacidad de adsorción. El equilibrio entre sólido y gas es reversible, y se alcanza rápidamente cuando se cambian la temperatura y presión. Si las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie del adsorbente, el fenómeno se denomina quimisorción. La entalpía de la quimisorción es mucho más grande que la entalpía de la fisisorción (Castellán, 1964). La diferencia fundamental entre los dos fenómenos de superficie es que en el caso de la fisisorción la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química mientras que durante la quimisorción la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación para dar lugar a una especie distinta. En la fisisorción de un gas, éste se adsorbe formando capas sucesivas (adsorción en multicapas) mientras que, en el caso de la quimisorción, y debido al enlace químico que existe entre la superficie del sólido y el gas adsorbido, la adsorción queda restringida a una monocapa, por lo que la isoterma de tipo Langmuir, que predice únicamente la formación de monocapas, se ajusta muy bien para interpretar los datos de la quimisorción (García y Pérez, 2003). Dentro del contexto de la explicación fisicoquímica del fenómeno de adsorción, las zeolitas poseen las características de adsorción de gases y vapores e intercambio de iones, propiedades que se deben a que su estructura está formada de redes tridimensionales abiertas que, en general, se ordenan en canales de tamaño de orden molecular y además presenta un exceso de carga negativa, como consecuencia de la sustitución isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$ , aspectos abordados en los párrafos precedentes.

Las zeolitas tienen además la capacidad de adsorber selectivamente moléculas de diferente polaridad y tamaño, por lo que se han utilizado en procesos de separación y purificación de líquidos y gases (Wang y Peng, 2009). Así, mediante procesos de sorción, definidos como la interacción (absorción, adsorción, quimisorción y fisisorción) de un

átomo, molécula o partícula, es factible modificar las propiedades físicas y químicas de la zeolita original, variando por tanto sus características básicas catalíticas y de intercambio iónico. Por tanto, las propiedades y potenciales aplicaciones de las zeolitas modificadas dependen del proceso de sorción de moléculas o iones y de la interacción de éstos con la estructura cristalina de la zeolita (Reháková *et al.*, 2004).

La siguiente característica de importancia en las zeolitas es su capacidad de intercambio catiónico. La IUPAC (1971) en el documento de recomendaciones inherentes a la nomenclatura de intercambio iónico, define como intercambiador iónico al sólido o líquido, inorgánico u orgánico, conteniendo iones, intercambiables con otros iones del mismo signo de carga, presentes en una solución en la cual el intercambiador es considerado insoluble. Intercambio iónico se define como el proceso de intercambio de iones entre una solución y un intercambiador de iones. En un intercambiador iónico, el contraión o ion contrario (counter-ion), que es el ion que acompaña a una especie iónica a fin de mantener su neutralidad eléctrica, se definen como los iones intercambiables móviles. En un intercambiador iónico, iones fijos, se definen como los iones no intercambiables, que tienen una carga opuesta a aquella del contra ion (counter-ion). Intercambiador catiónico, es un intercambiador iónico, teniendo cationes como contraiones (counter-ions). Intercambiador aniónico es el intercambiador de iones con aniones como los contra-iones (counter-ions). Intercambio catiónico se define como el proceso de intercambio de cationes entre una solución y un intercambiador de cationes. Intercambio aniónico se define como el proceso de intercambio de aniones entre una solución y un intercambiador de aniones. Forma ácida de un intercambiador de cationes, es su forma iónica, en la cual los contra-iones (counter-ions) que son iones de hidrógeno (forma-H) o grupos ionogénicos han añadido un protón, formado un ácido no disociado. Forma base de un intercambiador de aniones, es su forma iónica en la cual los contra iones (counter-ions) que son iones hidroxilo (forma-OH) o los grupos ionogénicos forman una base no cargada, ejemplo-NH<sub>2</sub>.

En las zeolitas los cationes de compensación de la carga eléctrica introducida por el aluminio, como son los metales alcalinos y alcalinotérreos, tienen alta movilidad, gracias a lo cual pueden ser fácilmente intercambiables por otros cationes, particularmente en medio acuoso. Las zeolitas de baja relación molar (Si/Al, tendiendo a 1) presentan la mayor capacidad de intercambio catiónico puesto que la elevada carga

producida por la mayor sustitución de silicio por aluminio ha sido compensada totalmente por los cationes que la equilibran. Es decir que las zeolitas tienen la capacidad de intercambio iónico tanto mayor cuanto más elevado es su contenido de aluminio. Así en general la capacidad de intercambio catiónico se define como la habilidad del material de intercambiar iones cargados positivamente y se expresa en centimoles de carga por kg de zeolita o miliequivalentes por 100 g (meq/100 g) de zeolita.

### 3.2.3 Aplicaciones de las zeolitas

Las zeolitas encuentran su aplicación como adsorbentes, como catalizadores y como medios de intercambio iónico.

La empresa Dalian Haixin Chemical Industry Company de China, comercializa las zeolitas 3A, 4A, 5A, 13X y 13X-2. De acuerdo a esta empresa, estas zeolitas tienen propiedades adsorbentes y se utilizan en las siguientes aplicaciones: La zeolita comercial 3A (tamaño de poro, 3 Å) tiene aplicaciones para deshidratación de líquidos (etanol), secado de gas natural, deshidratación del gas resultante del craqueo catalítico de hidrocarburos (etileno, acetileno o propileno), secado de CO<sub>2</sub>. La zeolita comercial 4A (tamaño de poro, 4 Å) se utiliza para secado profundo de aire, de gas natural, de alcanos y secado de piezas electrónicas, de materiales farmacéuticos y como secante de recubrimientos, pinturas, entre otros. La zeolita 5A (tamaño de poro, 5 Å) se comercializa para la eliminación de humedad y CO<sub>2</sub> del aire ambiente, así como para la separación de n-parafinas de compuestos químicos de estructura cíclica y de estructura ramificada. La zeolita 13X (tamaño de poro, 10 Å) tiene aplicación para el secado profundo de gas, remoción de agua y CO<sub>2</sub> en el sistema de purificación criogénica del aire. La empresa sostiene que esta zeolita puede adsorber cualquier molécula que puede ser adsorbida por las zeolitas 3A, 4A y 5A. La empresa afirma que la zeolita 13X-2 es 22% más efectiva que la 13X en la adsorción de CO<sub>2</sub> en la purificación de sistemas criogénicos (<http://www.haixin-mol.com/English/Products/p07/93.html>)

Las zeolitas, tales como la NaP1, tienen aplicaciones ambientales para el tratamiento de aguas residuales aprovechando su capacidad de adsorción de metales

pesados, tales como el Pb, Cd, Zn, Cr, Cu y Ni (Wingenfelder *et al.*, 2005; Taparcevska *et al.*, 2010; Sprynskyy, 2009; Malamis y Katsou, 2013; Bueama *et al.*, 2020; Gorimbo *et al.*, 2018). También se utilizan para el tratamiento de residuos radioactivos (Belousov *et al.*, 2019; Sherman, 1999).

La zeolita LTA cuya relación molar es alrededor de la unidad, lo que le confiere una elevada superficie específica y la mayor capacidad de adsorción e intercambio catiónico, por esta razón es uno de los materiales de mayor uso en aplicaciones de separación y de intercambio catiónico (Boal *et al.*, 2015). La zeolita LTA contiene anillos de 8 miembros y genera poros del orden de 4-5 Å (Curtis and Deem, 2003). Cerca del 70% de las zeolitas sintéticas producidas a nivel mundial son zeolitas Tipo A (Linde Type A-LTA) y se utilizan en calidad de componente de los detergentes, para ablandar el agua de lavado, fijando los iones duros  $Mg^{2+}$  o  $Ca^{2+}$  y facilitando de esta manera la acción de los surfactantes (Chang y Shih, 2000). La zeolita X también es utilizada en la fabricación de detergentes. Así las zeolitas sintéticas emergen como una alternativa ideal para reemplazar las polifosfatos en la formulación de detergentes. Dentro de este escenario, se estima que la tasa de la demanda anual compuesta (CAGR, por sus siglas en inglés) de la zeolita X crecerá un 3.3% en el mercado global de Estados Unidos de Norte América, Canadá, Japón, China y Europa. Se proyecta para el 2026 un crecimiento en el consumo de zeolitas sintéticas por un valor de USD \$869.5 millones (Global Industry Analysts, Inc., 2021).

Se reporta la factibilidad de utilizar zeolitas obtenidas de cenizas de carbón para adsorber fosfatos y potasio, que posteriormente se utilizan para la producción de fertilizantes (Bonetti *et al.*, 2021). La clinoptilolita tiene aplicaciones farmacéuticas (Mastinu *et al.*, 2019). Zeolitas sintéticas se usan como catalizadores en reacciones químicas del craqueo catalítico de crudos livianos para obtener sus derivados (Sherman, 1999; Humpries *et al.*, 1993) o para mejorar el rendimiento en el procesamiento de crudos pesados (Muhammad, 2012).

La elevada proporción de silicio, la estructura 3-D, su estabilidad térmica, resistencia a la desactivación, su carácter hidrófobo, selectividad hacia reactivos, selectividad hacia productos, efecto de cavidad (influencia de la difusión de las moléculas en las cavidades), y la acidez de la zeolita ZSM-5 determinan que este producto se pueda utilizar para reacciones catalizadas por ácido, tales como la isomerización y la alquilación

de hidrocarburos. Dentro de este contexto, Ramírez (1995) afirma que mediante la catálisis de la reacción de conversión del n-butano ha logrado sintetizar benceno, tolueno y xilenos. Asegura que el rendimiento de síntesis de aromáticos en la fracción líquida es similar tanto para una zeolita ZSM-5 con relación molar silicio : aluminio de 54 como para la que tiene una relación molar de 29. Añade que la zeolita conserva su actividad catalítica hasta los 550°C, temperatura a la cual se produce una elevada deshidroxilación y consecuentemente la eliminación de los centros ácidos fuertes, disminuyendo consecuentemente la tasa de síntesis de hidrocarburos aromáticos.

# Capítulo 4

## Estado del arte en la síntesis de zeolitas

### 4.1 Introducción

En este capítulo se analiza las investigaciones realizadas a nivel de laboratorio en la síntesis de zeolitas utilizando reactivos puros. Se estudia el conocimiento desarrollado en torno a la utilización de residuos industriales en la síntesis de zeolitas. Finalmente se incluye varias definiciones técnicas relacionadas con los temas tratados en este capítulo.

### 4.2 Estado del arte en la síntesis de zeolitas utilizando reactivos puros

La investigación desarrollada en torno a zeolitas sintéticas a partir de productos químicos de elevada pureza ha progresado substancialmente hasta la fecha, mientras que la investigación de la obtención de zeolitas utilizando como materia prima residuos industriales, que contengan elementos que potencien su síntesis, tales como aluminio, silicio y cationes como calcio, magnesio, sodio, potasio, es aún limitada.

Las zeolitas sintéticas de naturaleza ácida tienen mayor importancia por su aplicación industrial, por lo que se ha priorizado su estudio frente a las zeolitas de naturaleza básica que tienen una mayor aplicación ambiental como adsorbentes (Ordóñez y Díaz, 2009), lo que ha determinado que la investigación en la síntesis de zeolitas de naturaleza básica haya cobrado mucha importancia.

Siguiendo esta tendencia, Gómez (2001) reporta la síntesis de zeolita FAU y zeolita X, partiendo de un gel de materiales puros compuesto por las relaciones molares de 2.2 para  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3.25 para  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ ; 17 para  $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  y 0.77 para  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ . La cinética de la cristalización de esta zeolita se incrementa hasta una velocidad de mezcla de 500 rpm, por encima de la cual permanece constante. Se enfatiza en realizar tanto el envejecimiento como la cristalización a una misma temperatura y de un máximo de  $100^\circ\text{C}$ . Destaca que el calentamiento por microondas reduce el tiempo de formación de 15 a 7 horas, respecto al calentamiento con aceite térmico. Pone de relieve la importancia del lavado de la zeolita para mejorar sus propiedades básicas, esto es, con hidróxidos impregnados, que no afectan ni la estructura ni la relación molar Si/Al.

Rodríguez (2006) investigó la síntesis de zeolitas nano cristalinas ZSM-5 y Beta. Se trata de zeolitas sintéticas utilizando productos químicos de alta pureza, en estado gaseoso, líquido y sólido, como aluminio en escamas, isopropóxido de aluminio y sílice fumante. Las zeolitas sintetizadas se utilizaron en el craqueo de residuos plásticos tomados de los residuos urbanos, en un intento para plantear alternativas de solución a la contaminación ambiental por este tipo de desechos. El investigador concluye que es factible sintetizar zeolitas nanocristalinas con diámetros de poro de  $10\ \mu\text{m}$  y consecuentemente una elevada superficie externa de contacto que representa el 54% de la superficie total de la zeolita, obteniéndose los mejores resultados con 8% de fenilaminopropiltrimetoxisilano. En el caso de la zeolita Beta, señala que obtuvo un área específica de hasta  $857\ \text{m}^2/\text{g}$ . Se concluye que las zeolitas sintetizadas son adecuadas para el craqueo catalítico de los residuos plásticos de polietileno de alta densidad. Es necesario escalar el método y los resultados para determinar si los niveles de inversión debido al tipo y pureza de productos químicos utilizados hacen viable la síntesis a nivel industrial con aplicación para el craqueo catalítico de los residuos plásticos, que en la actualidad si constituyen un verdadero problema ambiental, pues estos residuos se depositan en grandes cantidades en los océanos.

Se reporta la síntesis de la zeolita ZSM-5 utilizando como fuente de silicio y aluminio la arcilla caolinita natural tratada con ácido. Los investigadores dan a conocer que el producto evidencia valores máximos de relación molar (Si/Al, 36.8), acidez

Brønsted 1.25 mmol de  $H^+$ /g y elevadas áreas específicas e isothermas de adsorción del tipo I. Concluyen que el producto evidencia propiedades catalíticas activas en la reacción de deshidratación del 1-dodecanol (Bastardo y Bellorin, 2018).

La síntesis de ciertas zeolitas que se utilizan como catalizadores requiere de agentes que direccionan la cristalización hacia una u otra zeolita. En este sentido se ha utilizado como elemento de selectividad cristalina, cationes orgánicos, por ejemplo, en la síntesis de la zeolita ZSM-18, se utilizó, como “Factor director de estructura,” el amonio cuaternario (Koelmel *et al.*, 1994; Lawton y Rohrbaugh, 1990). Rojas (2012) reporta la síntesis de la zeolita ITW utilizando el 1,3,4-trimetilimidazolio, como agente direccionador de selectividad cristalina de dicha zeolita.

Se reporta la síntesis de silicalita-1 mediante ablación láser, que es una técnica utilizada para extraer material de la superficie de un líquido o sólido por medio de la irradiación de éstos con rayos láser. Los investigadores informan que en este procedimiento han utilizado productos químicos de pureza analítica, tales como el tetraetilortosilicato (TEOS, 98% de pureza, Aldrich) como fuente de silicio y como agente de estructuración de la zeolita utilizan el hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, 1M en agua destilada) (Pérez *et al.*, 2008). Persson *et al.* (1995) sostienen que utilizando como agente direccionador de estructura el hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) han logrado sintetizar la zeolita ZSM-5 en forma de una suspensión estable de cristales con tamaños en el rango de 130-230 nm. Wang *et al.* (2020) comunican haber identificado que el 1,3-cyclohexanedimethanamine (1,3-CDA), ha sido efectivo como agente director de estructura en la síntesis de la zeolita ZSM-11 y que luego variando las relaciones molares  $OH^-/SiO_2$ ,  $Na^+/SiO_2$  y  $SiO_2/Al_2O_3$  sintetizaron la zeolita ZSM-5.

Hua y Han (2009) revelan haber mejorado el proceso hidrotérmal de síntesis de la silicalita-1 mediante la adición del copolímero de tribloque o Pluronic F127 al gel de síntesis, habiendo obtenido nanocristales ( $\sim 100$  nm) de tamaño de esfera de diámetro en el rango 3-5  $\mu m$ . Este resultado lo atribuyen a la presencia del copolímero F127, que es un tensoactivo no iónico que a bajas concentraciones forma micelas monomoleculares.

Sharma, Hee y Cho (2015) dan a conocer la síntesis de las zeolitas MFI, FAU, LTA, y AFI, mediante el proceso hidrotérmal en un reactor de microondas e igualmente utilizando reactivos y agua de alta pureza ( $0.054 \mu S cm^{-1}$ ). Como fuente de silicio emplean el silicato de tetrametilamonio (TMAS, 99.99 wt% pureza, Aldrich), una



suspensión de silicio coloidal ( $\text{SiO}_2$ , LUDOX HS-30 silicio coloidal, 30 wt% suspensión en  $\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich) y el tetraetilortosilicato (TEOS) ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , 98 wt% pureza, Acros Organics). Como fuente de aluminio emplean el isopropóxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ , 98 wt%, Aldrich). Reactivos adicionales utilizados son el ácido fosfórico (85%), NaOH (97%) y ácido hidrófluórico.

Xu *et al.* (2019) publican resultados de su investigación inherente a la síntesis de la zeolita SSZ-39. Se postula que utilizando silicio coloidal como fuente de silicio y aluminato de sodio puros se obtiene un producto de cristales cuboides y una relación molar de Si/Al, que varía entre 12.8 a 16.8. Plantean que la zeolita modificada Cu-SSZ-39, que han sintetizado es adecuada para la reducción catalítica selectiva de los  $\text{NO}_x$  presentes en los gases contaminados. Zhu *et al.* (2020) plantean que las zeolitas Cu-SSZ-13 y Cu-SSZ-39, con estructuras similares son altamente activas e hidrotérmicamente estables en la reducción catalítica selectiva de los  $\text{NO}_x$  con  $\text{NH}_3$  de las emisiones contaminantes de los vehículos a diésel.

Witte *et al.* (2016) hacen conocer que han sintetizado la zeolita Al-TON aplicando el proceso hidrotermal en autoclave. El gel fue preparado mezclando como fuente de silicio el  $\text{SiO}_2$  (grado analítico, Ludox AS-30), como agente director de estructura el 1-butyl-3-methylimidazolium cloruro [ $\text{C}_4\text{MI}$ ]Cl o 1,8-diaminooctane (98%, Aldrich), y como fuente de aluminio el  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich), KOH (Aldrich), y  $\text{H}_2\text{O}$ . Los investigadores concluyen que el líquido iónico [ $\text{C}_4\text{MI}$ ]Cl en este caso resulta ser un excelente director de la estructura de la zeolita Al-TON bajo diferentes condiciones de cristalización.

La zeolita AFX ha motivado la atención entre los investigadores debido a que siendo de poro pequeño presenta importante potencial por su elevada eficiencia catalítica para la reducción catalítica selectiva en el control de las emisiones de  $\text{NO}_x$  con el  $\text{NH}_3$ . Elevados períodos de proceso de síntesis e importante costo de producción limitan la síntesis en escala. Yoshiota *et al.* (2021) plantean un proceso rápido y menos costoso de síntesis a partir de la zeolita natural FAU como fuente de silicio y aluminio y la incorporación de las denominadas semillas inherentes, es decir núcleos de zeolita AFX que aceleran la nucleación y formación de cristales de la zeolita AFX.

La zeolita ZSM-5 modificada (FeZSM-5) es considerada como un importante catalizador para el control de las emisiones de  $\text{NO}_x$  vía catalítica selectiva (SCR, por sus

siglas en inglés); sin embargo, la síntesis de este producto enfrenta problemas en términos de costo de producción y aspectos ambientales. Al respecto Yue *et al.* (2015) manifiestan que es posible sintetizar FeZSM-5 a costo razonable y dentro de los esquemas de química verde, evitando la utilización de reactivos químicos empleados en el método convencional. Los investigadores asientan la síntesis de FeZSM-5, vía despolimerización de los minerales Diatomita (rica en silicio) y Rectorita (rica en silicio) con sales fundidas (Sub-Molten Salt SMS, por sus siglas en inglés) a una temperatura de (250°C). El gel resultante está compuesto por silicio, aluminio y hierro en medio fuertemente alcalino, que actúa como semilla de cristales en las condiciones térmicas de síntesis.

Korzeniowska *et al.* (2020) publican que han sintetizado la zeolita MCM-56 (relación molar Si/Al aproximada a 10) utilizando aluminato de sodio como fuente de aluminio y sodio (Riedel-de Haen), 50% NaOH (Sigma Aldrich), hexametenimina como agente director de estructura (HMI por sus siglas en inglés, Sigma Aldrich, 99%). Se ensayan varios productos químicos como fuente de silicio, tales como el Ultrasil (VN3, sílice precipitada, Grolman, 180 m<sup>2</sup>/g), Aerosil (A200, sílice fundida, Evonic, 200 m<sup>2</sup>/g) y Ludox (LS-30, sílice coloidal, Sigma Aldrich, 30 wt%). Para prevenir la recristalización de la zeolita MCM-56 a zeolita MCM-59 también se ensaya la aplicación de la anilina como agente director de estructura. Afirman que el tiempo de síntesis es de 40 horas y la tendencia a recristalizar la MCM-56 a MCM-59 es menor utilizando el Aerosil como fuente de silicio. La zeolita MCM-56 se utiliza como catalizador en los procesos de alquilación en industria petroquímica.

La zeolita SAPO-34 (Sílicoaluminofostato, SAPO, por sus siglas en inglés) es considerada como uno de los mejores catalizadores para la conversión de metanol a olefinas (MTO, por sus siglas en inglés) como una de las rutas no petroquímicas para producir olefinas livianas como el etileno, propileno y butenos, que son intermedios fundamentales en la industria petroquímica, y de esta manera no depender del petróleo a través del proceso de craqueo por vapor seguido del proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC, por sus siglas en inglés); sin embargo se afronta el problema de su rápida desactivación y disminución de su vida útil como catalizador (Sun *et al.*, 2018).

Se han ensayado más de 20 tipos de agentes orgánicos direccionadores de estructura para sintetizar la zeolita SAPO-34 con una vida útil más amplia. Entre estos productos químicos se tiene hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, por sus siglas en

inglés), morpholine (MOR, por sus siglas en inglés, compuesto orgánico de fórmula  $O(CH_2CH_2)_2NH$ ), trietilamina (TEA, por sus siglas en inglés) y dietilamina (DEA, por sus siglas en inglés). La utilización de cada uno de estos catalizadores afecta significativamente el tamaño de partículas y propiedades fisicoquímicas de la zeolita SAPO-34. En general el TEOH promueve la formación de cristales pequeños, que son los adecuados para la función catalítica de la SAPO-34 en la reacción de conversión del metanol a olefinas ligeras (MTO, por sus siglas en inglés). El elevado costo del TEOH limita la producción en escala de la SAPO-34 (Ye *et al.*, 2010; Chae *et al.*, 2010).

Del estudio de las referencias mencionadas se infiere que los principales factores en los procesos de formación de zeolitas se cuentan la temperatura y tiempo de cristalización, la relación Si/Al en el gel de mezcla, los cationes de compensación de carga y los agentes directores de estructura.

El sistema termodinámico de síntesis, en los casos investigados, está constituido por las variables de temperatura, la alcalinidad y composición química del gel de mezcla de reactivos, que definen completamente al sistema. Según acotan Byrappa y Yoshimura (2012), estas variables no necesariamente determinan los productos a obtener en las reacciones hidrotermales, ya que la nucleación parece estar determinada y controlada cinéticamente y no termodinámicamente (Simonov, Shkovrov y Troyanov, 1988; Ikornikova, 1971, en Byrappa y Yoshimura, 2012). Sin embargo, las variables cinéticas de las reacciones que ocurren en el proceso hidrotermal, tales como la frecuencia de nucleación y la velocidad de crecimiento cristalino son función de la temperatura. Así, la relación entre la tasa de nucleación y la temperatura está dada por la ecuación tipo ecuación de Arrhenius (Volmer and Weber, 1926, en Wayne, 1969).

$$\frac{dN^0}{dt} = c \exp\left(\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

Donde:

$dN^0/dt$ : tasa de nucleación (núcleos por unidad de tiempo)

G\*: Energía libre de formación de un núcleo, que a su vez es función de la temperatura y grado de sobresaturación.

k: Constante de Boltzmann

T: Temperatura absoluta

c: Constante de proporcionalidad

Cambon y Haines (2017) en su revisión del área de cristalización de zeolitas concluyen que la temperatura y la presión son dos importantes parámetros termodinámicos, que deben ajustarse de acuerdo al solvente utilizado. Agregan que lo primero es lograr adecuadas condiciones termodinámicas a fin de alcanzar una reactividad adecuada del solvente con el soluto.

Grand *et al.* (2016) hace una revisión sobre los avances en la investigación de los mecanismos de nucleación (nucleación primaria) y crecimiento (referida como nucleación secundaria) de los cristales en la síntesis de zeolitas y concluye que éstos son procesos complejos que han sido estudiados por períodos extensos de tiempo.

Haouas *et al.* (2014) investigaron la síntesis de la zeolita W (Estructura código, MER por sus siglas en inglés) con una mezcla de KOH-H<sub>2</sub>O. La solución obtenida en mezcla con aluminato alcalino, da como resultado un líquido de síntesis. Los investigadores declaran la síntesis de cristales de la zeolita W, cuyo tamaño depende de la cantidad de aluminio. En la misma línea de trabajo Houllberghs *et al.* (2019) investigaron el mecanismo de la evolución del crecimiento de cristales de la zeolita W (Topología Merlinoita sintética, MER-por sus siglas en inglés) en función de la temperatura, utilizando igual procedimiento de síntesis que el utilizado por Haouas *et al.* (2014). Los investigadores observan que la morfología de la zeolita W sintetizada a partir de líquidos iónicos de silicato hidratado (HSILs, por sus siglas en inglés) muestra una clara dependencia de la temperatura, reflejada en una diferencia fundamental en el mecanismo de crecimiento de cristales. Así, los cristales de zeolita W obtenidos a 90°C se desarrollan en una solución altamente sobresaturada a través del nacimiento y propagación de partículas, mientras que la síntesis a 175°C, también sintetizada en una solución sobresaturada, da como resultado partículas de zeolita W alargadas. Los investigadores concluyen que las condiciones de sobresaturación determinan la tasa de nucleación, el mecanismo de

crecimiento del cristal predominante y la morfología del cristal resultante. Se concluye que los cristales de zeolita W recuperados después de 48 horas de envejecimiento exhiben un alargamiento de la morfología con el aumento de temperatura, según lo revelado por microscopía electrónica de barrido. Los estudios se realizaron a 90°C, 150°C y 175°C y, el mayor alargamiento de los cristales se reporta a 175°C, manteniendo constante el tiempo de 48 horas para los tres casos. Los cambios en la morfología no se reflejan a nivel molecular.

Tong *et al.* (2014) investigaron el efecto del envejecimiento a elevadas presiones del gel preparado con precursores puros, en la síntesis de la zeolita A. El gel se somete a elevadas presiones ejercidas por un gas y se investiga el efecto de la presión de envejecimiento, tiempo de envejecimiento y tipo de gas que provoca la presión de envejecimiento. Se investigó primero el efecto de la presión de envejecimiento utilizando el nitrógeno para presurizar el gel a presión atmosférica (control) y 2, 5, 8, y 10 MPa durante un tiempo de presurización de 24 horas. La cristalización se condujo a 80°C y durante un tiempo de reacción de 3 horas. Los investigadores concluyen que las elevadas presiones conducen a la formación de cristales pequeños y uniformes. Se estudio el efecto del tiempo de envejecimiento a gas presurizado en la formación de la zeolita A, se realizó el ensayo de envejecimiento a presión atmosférica y a 10 MPa de N<sub>2</sub>, durante 12, 18 y 24 horas y la cristalización a 80°C y 6 horas. Los investigadores afirman que el tiempo de envejecimiento ejerce un efecto notable en la formación de partículas pequeñas y homogéneas. En cuanto al efecto del tipo de gas de presurización concluyen que los mejores resultados se obtienen con el He, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, lo cual obedece al hecho de la elevada solubilidad de estos gases en agua (0.6 mL/L, 18.2 mL/L y 31 mL/L, respectivamente).

La presencia de cationes influencia, en gran medida, el tipo de zeolita que cristaliza en un gel acuoso. Con respecto a la síntesis de zeolitas a nivel de laboratorio, los cationes desempeñan un rol importante, no solamente como parte de la estructura de las zeolitas, sino como también como elementos direccionadores hacia determinado tipo de zeolita y como agentes que influyen la tasa de síntesis de zeolitas. Entre los cationes utilizados en síntesis se encuentran los cationes Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, y Rb<sup>+</sup> (Qinhua, Shullin, and Jialu, 1982; Qinhua and Aizhen, 1990, en Byrappa and Yoshimura, 2012).

Las zeolitas UCSB-6 (estructura tipo- SBS) y UCSB-10 (estructura tipo-SBT), dos tamices moleculares tridimensionales basados en fosfato con superjaulas accesibles a través de ventanas de 12 anillos (circunscritos por 12 átomos tetraédricos), son estructuralmente similares a los politipos hexagonales y cúbicos de faujasita o zeolita Y,

un catalizador de importancia industrial, pero las estructuras de la jaula son sustancialmente diferentes. No obstante, su inestabilidad térmica inherente ha limitado su aplicación catalítica. Mediante el uso de múltiples enfoques de desajuste de densidad de carga y cationes inorgánicos, Lee *et al.* (2021) utilizando reactivos y precursores puros tales como Sílice coloidal (Ludox HS-40 o Ludox AS-40, Dupont), hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 99%, Aldrich), tri-sec-butoxido de aluminio ( $\text{Al}[\text{O}(\text{s-Bu})_3]_3$ , 97%, Aldrich), hidróxidos metálicos alcalinos (LiOH, 98%; NaOH, 50%; KOH, 45%; RbOH, 50%; CsOH, 50%, Aldrich), entre otros, revelan la síntesis de las zeolitas PST-32 y PST-2, una versión de aluminosilicato térmicamente estable de UCSB-10 y el miembro hipotético de la familia de intercrecimiento SBS/SBT, respectivamente. Los investigadores sugieren que muchas estructuras de zeolita hipotéticas basadas en jaulas con sistemas de canales multidimensionales pueden sintetizarse como formas de composición robusta explorando sistemáticamente el efecto de sinergia de agentes directores de estructura inorgánicos y orgánicos.

La investigación a nivel de laboratorio expuesta inherente a la síntesis de zeolitas utilizando productos químicos de grado analítico requiere de equipamiento adecuado, sustratos limpios y energía. El escalamiento a nivel de producción industrial puede verse en dificultades toda vez que los costos de producción, puede en algunos casos inviabilizar un proyecto. Por esta razón las investigaciones actuales se concentran en el ensayo de sustratos más económicos y disponibles con el objeto de optimizar costos. Así, la tendencia de investigación en la síntesis de zeolitas está potenciada por consideraciones ambientales, que direccionan hacia el uso de productos naturales, o desechos industriales dentro del concepto de economía circular.

#### **4.3 Estado del arte en la síntesis de zeolitas revalorizando residuos industriales**

Los procesos industriales de galvanizado, fundición, incineración, catálisis, relaves de las plantas de beneficio, recuperación de cobre vía flotación en explotaciones mineras, pasivado por oxidación anódica del aluminio, producción y aplicación de pintura, fabricación de textiles, potabilización de agua con sulfato de aluminio, refinación de petróleo, termogeneración con la quema de carbón o combustibles fósiles, industria papelera, entre otros, dejan residuos en cuya matriz líquida, sólida o lodos se encuentran

aluminio, cobre, cobalto, cromo, silicio y otros metales, que pueden servir como un amplio espectro de investigación en la síntesis de zeolitas.

Así, por ejemplo, Hussain *et al.* (2021) afirman que han sintetizado las zeolitas Na (Na-Z, Na-X, sodalita, Na-P1) utilizando como fuente de silicio y aluminio los residuos de tela de la industria textil en donde el sistema de gestión ambiental es la incineración de éstos. De acuerdo a los investigadores, estas zeolitas resultan eficaces en la adsorción del  $Pb^{2+}$  de aguas residuales. Añaden que la eficiencia de remoción de este metal pesado alcanza un 98% partiendo de una concentración inicial del  $Pb^{2+}$  de 100 mg/L.

La pirita es un mineral de sulfuro de hierro que puede estar asociado con pequeñas cantidades de cobalto, níquel, plata y oro. En la explotación de yacimientos de sulfuro el proceso de separación de estos metales más común es el de flotación del cual se obtiene residuos que se depositan en relaveras. Según Cui *et al.* (2018) uno de los minerales contenidos en los relaves de la explotación minera es la caolinita que contiene  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $Fe_2O_3$ . Los investigadores utilizaron este material como fuente de silicio y aluminio para sintetizar la zeolita 4A  $((Na_{12})[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O)$ , mediante calcinación inicial del residuo a  $800^\circ C$  y luego aplicando el proceso hidrotermal a  $110^\circ C$  y tres horas de tiempo de reacción.

La fusión alcalina a  $900^\circ C$  de los relaves de efluentes industriales de plantas de beneficio de la explotación de cobre condujo a la síntesis de zeolita P. El investigador asume que de existir metales pesados en los relaves éstos quedarían encapsulados en el material sintetizado (Espejel, 2015). No se presenta evidencia del encapsulamiento de los metales pesados en la zeolita, además la fusión a  $900^\circ C$  puede hacer inviable en la práctica el proyecto por la elevada demanda de energía. Metales pesados, el nombre tiene definiciones basadas en varios parámetros, por ejemplo, con base en la densidad, los metales que tienen valores de densidad superiores a  $5 \text{ g/cm}^3$  se consideran metales pesados (<https://www.intechopen.com/chapters/74650>).

Izidoro *et al.*, (Izidoro *et al.*, 2019) dan a conocer que los residuos del proceso de flotación del mineral de hierro están compuestos principalmente por elevadas concentraciones de silicio ( $SiO_2$ , 79.3%) y hierro ( $Fe_2O_3$ , 19.3%), con mínimas proporciones de aluminio ( $Al_2O_3$ , 0.46%), cromo ( $Cr_2O_3$ , 0.15%), magnesio ( $MgO$ , 0.04), fósforo ( $P_2O_5$ , 0.03%), potasio ( $K_2O$ , 0.03%), calcio ( $CaO$ , 0.03%), titanio ( $TiO_2$ ,

0.02%), manganeso ( $\text{MnO}$ , 0.02%) y sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.01%). Los investigadores reportan la fusión a  $450^\circ\text{C}$  durante 1 hora de la mezcla del residuo con estas características y  $\text{NaOH}$  sólido. El producto fundido fue enriquecido con una fuente de aluminio y la mezcla se trató a  $100^\circ\text{C}$  durante 4 horas. Con este tratamiento se publica la síntesis de zeolita A. Finalmente se sostiene que dicho producto es efectivo para la adsorción del zinc de efluentes de los procesos de galvanoplastia con un máximo de remoción del 98%.

Rojas *et al.*, (Rojas *et al.*, 2014) dan a conocer que utilizaron lodos resultantes de la producción de papel de tres industrias (Grupo Mairo, GM); Kimberly Clark, KC) y Grupo Papelero Scribe, GPS), como materia prima en la síntesis de zeolitas. Agregan que las relaciones molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de estos residuos (KC, 1.87; GM, 2.73 y GPS, 4.60) demuestran ser apropiados para los propósitos de síntesis. Describen que estos residuos se someten primero a deshidratación a  $100^\circ\text{C}$  y luego a calcinación a  $550^\circ\text{C}$  a fin de convertir la caolinita a metacaolinita, que es más reactiva, y además para eliminar los residuos orgánicos tales como la celulosa. Siguiendo el proceso hidrotermal con  $\text{NaOH}$  como agente de mineralización. Concluyen que han sintetizado las zeolitas tipos A, P y NaP-CaP. Finalmente puntualizan que esta forma de gestionar los residuos de la industria de papel es una alternativa para prevenir la contaminación ambiental derivada de su inadecuada disposición en el ambiente.

Los defectos de calidad por rayaduras producidas en la fabricación del vidrio, se corrigen mediante la operación de pulido. De esta operación se obtiene como residuo el polvo de vidrio que no puede ser reciclado en el proceso ya que genera burbujas de aire, lo cual aumenta el porcentaje de rechazo de producto por mala calidad. Alves *et al.*, (Alves *et al.*, 2014) investigaron la síntesis de zeolitas utilizando como fuente de silicio los residuos de polvo de vidrio. Se preparó una mezcla compuesta por el polvo de vidrio, más  $\text{NaOH}$  sólido y la enriquecieron con la fuente de aluminio (óxido de aluminio). Esta mezcla fue sometida a un proceso de fusión a  $350^\circ\text{C}$  a la que finalmente agregaron agua destilada (proceso hidrotermal) para formar el gel. Finalmente, para dar curso al proceso de cristalización, el gel fue colocado en autoclave por 24 horas y a  $100^\circ\text{C}$ , luego de lo cual el producto fue secado a  $100^\circ\text{C}$  durante 15 horas. Como resultado de estos procesos, los investigadores declaran la síntesis de la zeolita A juntamente con fases secundarias de zeolita X, sodalita hidratada, calcita y cancrinita.



De acuerdo a Wajima e Ikegami (Wajima e Ikegami, 2007) los desechos de la producción de artículos de porcelana contienen principalmente  $\text{SiO}_2$  (69.8%) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (18.5%), y menores cantidades de ( $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.6%), ( $\text{K}_2\text{O}$ , 6.2%), ( $\text{MgO}$ , 0.3%), ( $\text{CaO}$ , 3.0%), ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.7%), ( $\text{ZnO}$ , 0.7%) en forma de sustancias cristalinas (cuarzo y mullita, que es un mineral de la clase de los nesosilicatos, llamados también ortosilicatos, que son una división de minerales de la clase silicatos compuestos por átomos de silicio y oxígeno unidos por enlace covalente) y vidrio amorfo, razón por la cual son apropiados para la síntesis de zeolitas. Los investigadores en una primera etapa extraen el silicio del material finamente molido, con una solución de  $\text{NaOH}$  a  $80^\circ\text{C}$  y en una segunda etapa el extracto con silicio es enriquecido con aluminio con aluminato de sodio en solución y la mezcla mantenida a  $80^\circ\text{C}$  durante 24 horas, tiempo de reacción durante el cual se produce la cristalización. Los investigadores informan que se ha sintetizado zeolitas Na-A (miembro del grupo LTA), Na-X (miembro del grupo Faujasita), y Na-P1 (miembro del grupo Gismondina).

Wajima e Ikegami (2009) variaron el método de síntesis aplicado en el 2007 (Wajima e Ikegami, 2007), y procedieron a la fusión directa de los residuos de porcelana sometidos a molienda fina y mezclando éstos con  $\text{NaOH}$  en polvo. La fusión se realiza a  $600^\circ\text{C}$  por 6 horas. Parte de este material fundido se hidroliza con agua destilada, se agita por 24 horas y finalmente se mantiene a  $60^\circ\text{C}$  en baño de agua durante 12 horas. Los investigadores utilizando esta variante de síntesis, sostienen que han sintetizado la zeolita 13-X con un tamaño de poro de  $13 \text{ \AA}$  y área superficial específica de  $412 \text{ m}^2/\text{g}$ .

También el catalizador agotado en el craqueo catalítico del refinamiento del petróleo podría ser utilizado para la síntesis, en medio alcalino, de geopolímeros y zeolitas. Dentro de este contexto, se ha reportado la síntesis de la zeolita X y la zeolita A (Leone *et al.*, 2018). También se ha encontrado potencial de este residuo de la industria de refinamiento del petróleo, como precursor en la producción de materiales cerámicos obtenidos por activación alcalina (Trochez *et al.*, 2015). El catalizador agotado en el craqueo catalítico en la refinación del petróleo, que es una zeolita, tiene en su estructura ciertos metales pesados como La, Ti, Mo y pierde su actividad debido a la presencia de Cu, Ni, V, Fe, Na, e hidrocarburos aromáticos policíclicos y otros metales, presentes en el hidrocarburo que se refina (API, 2001). Por esta razón es necesario completar la investigación con un análisis de riesgos ambientales debido a la presencia de los metales pesados. Usualmente la forma de gestionar ambientalmente los catalizadores de la unidad

FCC es disponiéndolos en vertederos, lo cual aumenta el riesgo de contaminación ambiental. El catalizador del craqueo catalítico, una vez agotado, pierde las propiedades de selectividad y actividad. La primera característica le permite al catalizador alcanzar un alto rendimiento de nafta, gracias a la Faujasita presente en el catalizador y la segunda permite un alto rendimiento en el craqueo de los hidrocarburos, gracias a la superficie específica de la Faujasita, la relación molar silicio/aluminio y la acidez.

La utilización de subproductos en la síntesis de zeolitas, como son los residuos industriales, tiene que considerar la presencia de moléculas y/o iones considerados como impurezas, aún en concentraciones en el rango de partes por millón, como es el caso de las cenizas volantes (Kondru *et al.*, 2011) y los residuos industriales de los relaves en el proceso de flotación. En estos casos, estas impurezas pueden influenciar tanto la tasa de nucleación como la de crecimiento de cristales y también pueden incidir en la morfología, tamaño de los cristales y por tanto afectar las propiedades catalíticas de las zeolitas sintetizadas (Nikolopoulos *et al.*, 2021; Espejel, 2015).

Los procesos de flotación del mineral de litio dejan como resultado una escoria de litio, la misma que contiene principalmente Si y Al, además de calcio, hierro, magnesio, manganeso, titanio, azufre, fósforo, en varias formas minerales (Tan *et al.*, 2018). Chen *et al.* (2012) afirman la síntesis de zeolita NaX-1 utilizando como precursor la escoria de litio, vía fusión de la escoria con una base, seguida del proceso hidrotermal. Los investigadores dan a conocer que el área específica superficial de este producto es de 847 m<sup>2</sup>/g. En la misma línea de investigación Ling *et al.* (2015), utilizan los desechos industriales del proceso de flotación en la recuperación del litio para la síntesis de zeolitas y complementariamente reutilizan el licor madre resultante luego de la síntesis para aprovechar tanto el exceso de agente de mineralización alcalino, como el silicio aún existente en el líquido remanente. Los investigadores revelan que sintetizaron las zeolitas FAU y la zeolita LTA, a partir de los residuos de relavera del litio más el licor madre enriquecido con aluminio. Sin embargo, advierten que los productos sintetizados utilizando el residuo principal en mezcla con el licor madre evidencian cristales de tamaño más pequeño en comparación con el tamaño de los cristales obtenidos a partir únicamente de los residuos industriales de relavera. Concluyen que el reciclaje del licor madre hasta un máximo de un 48% permite mejores resultados en términos de tamaño de cristal y capacidad de intercambio catiónico. La capacidad de intercambio catiónico de la zeolita FAU, según los investigadores, es de 343 mg CaCO<sub>3</sub>/g (FAU) y 189 mg CaCO<sub>3</sub>/g (LTA).

Agregan que el reciclaje del licor madre enriquecido con aluminio mejora la utilización de recursos.

Un aspecto importante a tener en cuenta en la reutilización de subproductos industriales es la influencia de la alcalinidad del gel precursor. Así, en la síntesis de la zeolita LTA se ha propuesto que la tasa de formación de cristales zeolíticos y/o su tasa de nucleación, se incrementan en función de la alcalinidad del sistema (Antonic *et al.*, 1997). Hu *et al.* (2019) investigaron la influencia de la alcalinidad en la síntesis de zeolitas LTA en la que se introduce un sistema de microporos secundario más grande, por lo que se las denomina “jerárquicas” o de mejor nivel (contienen dos o más tipos de poros de diferente tamaño, usualmente microporos y mesoporos) mediante el uso de polisilsesquioxano (polysilsesquioxane) puenteado. Los patrones de la difracción de rayos X indican la síntesis de sodalita con la misma composición molar de las zeolitas LTA sin polisilsesquioxano puenteado. Los resultados de la caracterización por métodos de termogravimetría (TG, termogravimetric y DTG, derivative thermogravimetric) revelaron que el polisilsesquioxano puenteado se incorporó con éxito a la zeolita LTA jerárquica sintetizada. Los resultados de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> demostraron que los mesoporos y los microporos de las zeolitas LTA jerárquicas son ajustables mediante un cambio de alcalinidad. Las imágenes SEM indicaron que las morfologías de las zeolitas LTA jerárquicas cambiaban con el aumento de la alcalinidad. Las zeolitas LTA jerárquicas mostraron tasas de intercambio inicial más rápidas de Na<sup>+</sup> a Mg<sup>2+</sup> en comparación con las LTA convencionales.

La formación de escoria es inevitable en la industria del acero, caracterizada por su naturaleza fuertemente alcalina y niveles significativos de iones metálicos, especialmente calcio. Adecuada estabilización y utilización de escorias de hierro y escorias de acero es desafiante pues estos materiales son extremadamente activos químicamente. La adecuada reutilización de escorias puede ser parte de una efectiva solución ambiental. Existen varios tipos de escorias de hierro y escorias de acero, incluyendo escorias de hornos de arco eléctrico (EAF, por sus siglas en inglés), escorias de altos hornos (blast furnace), escorias de hornos de desulfuración (DS, por sus siglas en inglés), escorias de horno básico de oxígeno (BOF, por sus siglas en inglés). La composición química de las escorias varía de manera amplia dependiendo de la fuente de donde proviene la escoria. Por ejemplo, el contenido de SiO<sub>2</sub> de la escoria de hierro y acero resultante de los altos hornos puede variar entre 34.6-36.0%, 33.2%, 32.3%, 30.2%,

32.3%, 31.0% y 41.2%. La proporción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puede variar entre 10.5% y 14.3%. La proporción de  $\text{CaO}$  se reporta variaciones entre 37.2% y 45.2%. Igualmente se reporta proporciones variables de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  (Das *et al.*, 2007, Li *et al.*, 2016, Han *et al.*, 2016, Martínez y Escalante, 2016, Huang *et al.*, 2016, Vilaplana *et al.*, 2016, Zhao *et al.*, 2016, Bayer y Eren, 2015; en Chiang y Pan, 2018). Baricová *et al.* (2010) dan a conocer el rango de la composición elemental de la escoria de hierro. Así el residuo puede estar compuesto por  $\text{OCa}$  (20-50%),  $\text{SiO}_2$  (25-55%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5-20%),  $\text{MgO}$  (0.5-30%),  $\text{MnO}$  (1-4%) y  $\text{FeO}$  (1-15%). Dentro de este contexto, Anuwattana y Khummongkol (2009) estudiaron la síntesis de zeolitas utilizando como precursores la escoria de hierro enriquecida con aluminio proveniente de residuos de la industria del galvanizado de aluminio. Los investigadores dejan conocer que la escoria de hierro fue tratada inicialmente con ácido clorhídrico y ácido sulfúrico a fin de eliminar impurezas de calcio y de hierro. Luego calcinaron la escoria para eliminar especies orgánicas. La escoria modificada resultante fue enriquecida con aluminio y en mezcla con  $\text{NaOH}$ , se sometió el conjunto a un proceso de fusión a  $700^\circ\text{C}$  durante 1 hora. Finalmente, la síntesis se realizó mediante el proceso hidrotérmal con  $\text{NaOH}$  3M a una temperatura de reacción de  $90^\circ\text{C}$ . Estudiaron varios tiempos de reacción (1 a 9 horas) y varias relaciones molares  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ . Los investigadores revelan que sintetizaron la zeolita LTA a un tiempo de reacción óptimo de 3 horas.

La bauxita es un mineral de aluminio y se utiliza para producir la alúmina mediante el proceso Bayer. De este proceso se obtienen residuos de bauxita o lodo rojo (red mud). Estos residuos se componen principalmente (en base a óxidos) de alúmina, sílice y en menor proporción óxidos de hierro. También están presentes cantidades menores de titanio, óxido de potasio, óxido de calcio y óxido de sodio. Qiang *et al.* (2019) dan a conocer que la utilización de los residuos de bauxita permitió la síntesis de la zeolita X, con una utilización de hasta el 33.5% de residuo industrial. Los investigadores revelan que la zeolita se obtiene a una temperatura y tiempo de reacción de  $110^\circ\text{C}$  y 16 horas, respectivamente. Los resultados de adsorción-desorción de nitrógeno indican que el producto sintetizado presenta una superficie específica BET (Brunauer-Emmett-Teller) de  $571 \text{ m}^2/\text{g}$  y un volumen de microporo de  $0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Finalmente los investigadores concluyen que la máxima capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  de la zeolita X a  $298^\circ\text{K}$  y 1 atm es de  $6.4 \text{ mmol/g}$ . Se puntualiza que el producto es adecuado para la adsorción de gases efecto invernadero.

Respecto al reciclado de los residuos de las plantas de anodizado de aluminio, que es el objetivo de la presente Tesis, varios investigadores han reportado la viabilidad de obtener sulfato de aluminio, como material coagulante, a partir de efluentes del proceso unitario del decapado del aluminio con sosa cáustica (Saunders *et al.*, 1984; Saito *et al.*, 1985; Saunders, 1988; Patel, 2008). Sin embargo, Supaporn *et al.*, (2006), mencionan en su investigación que el hidróxido de aluminio que se forma de un baño de decapado del aluminio es de alta pureza por lo que es más conveniente utilizarlo como materia prima para producir aluminato de sodio y con este material sintetizar zeolita tipo A, en lugar de producir material coagulante. Es así que, según este investigador, los lodos de decapado alcalino contienen  $92.17 \pm 0.03\%$  de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y  $6.03 \pm 0.03\%$  de óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ). Además, la alternativa de producir sulfato de aluminio debe replantearse toda vez, que según Kluczka *et al.*, (2017) el sulfato de aluminio en mezcla con el suelo es muy peligroso para el medio ambiente, puesto que, potencialmente pueden introducirse iones tóxicos de aluminio en el suelo.

Sin embargo, en la investigación que se presenta en esta Tesis se parte de los lodos del proceso de pasivado por oxidación anódica y no de los lodos de un proceso intermedio como es el decapado. En CEDAL, la planta de Ecuador ya no se realiza el decapado alcalino sino el decapado ácido con fluoruro de amonio. Únicamente se añade al gel el catión sodio, que está presente tanto en el silicato de sodio con el que se enriquece de silicio al gel, como en la solución de NaOH como agente mineralizador. No se añaden los cationes K, Ca y Mg al gel puesto que éstos se encuentran en pequeñas proporciones en la matriz del lodo de aluminio anodizado.

Saito *et al.* (1985) reportan la obtención de zeolita A mediante la utilización de residuos líquidos alcalinos proveniente del proceso de decapado alcalino del aluminio, tratados con silicato de sodio, con rendimientos del 20% en peso. Además de que el rendimiento debería estar definido en términos de la proporción de aluminio que se logra transferir desde la matriz de lodo de anodizado hacia la estructura de la zeolita, es más interesante enfocar la investigación hacia el uso de residuos de decapado ácido, que es un avance tecnológico para reducir el desprendimiento de aluminio del material en proceso.

Según la Aluminum Extrusion ([http://www.canart.com/acid\\_vs\\_caustic.html](http://www.canart.com/acid_vs_caustic.html)) el decapado alcalino convencional desprende una cantidad de aluminio superior a  $10 \text{ g/pie}^2$  de la superficie del producto de aluminio en proceso, mientras que, en el decapado ácido

con difluoruro de amonio, la tasa de desprendimiento de aluminio se reduce a 1 g/pie<sup>2</sup>. El tiempo de tratamiento químico de decapado se reduce en un 80% y la pérdida de aluminio por desprendimiento de éste de la superficie del producto en proceso se reduce en un 90%, lo cual incrementa la vida útil del baño de decapado pues la saturación de éste con Al(OH)<sub>3</sub> al reducir la tasa de desprendimiento de aluminio tarda más tiempo. Con esta medida de producción más limpia se genera menos lodo residual, se consume menos energía y se logra una mejor calidad de la superficie tratada. Estas ventajas tecnológicas han conducido a que el decapado alcalino está siendo reemplazado progresivamente por un proceso ácido.

Las ventajas del decapado ácido puntualizadas en el párrafo anterior respecto al proceso alcalino coinciden con los resultados obtenidos en la planta ecuatoriana, pues mientras en el lodo del decapado ácido la concentración de aluminio es del 10.7%, en el decapado alcalino reportado por Patel (2008) el contenido de aluminio es 35.2%. Por esta razón, frente a la alternativa de producir coagulantes como el aluminato de sodio planteada por Patel (2008), se advierte como mejor opción técnico-económica reemplazar el decapado alcalino por el decapado ácido, es decir implementar tecnologías limpias.

Los investigadores mencionados anteriormente, utilizan efluentes líquidos generados en los procesos de decapado del aluminio, que es una operación previa a la de pasivado por oxidación anódica del aluminio, en tanto que en la presente investigación se utiliza el lodo deshidratado que se genera por la neutralización de las corrientes alcalinas y ácidas en un sistema de tratamiento y posterior deshidratación en un filtro prensa hasta obtener una pasta húmeda. Esto pone en claro que los métodos de síntesis son diferentes y amerita investigar cómo se puede sintetizar zeolitas a partir de lodos deshidratados de anodizado o si es posible utilizar lodos en su estado normal, esto es húmedos como salen del filtro prensa puesto que actualmente la mayor parte de plantas de anodizado utilizan filtros prensa para disminuir los costes de manejo de estos residuos, a sabiendas que esto lo que hace es reducir la cantidad de agua y concentrar el aluminio y otros metales en la masa de lodo.

Se ha reportado que en el área Metropolitana de Costa Rica se generan 43,800 toneladas por año de residuos industriales, que al final terminan en vertederos. La empresa Extralum S.A., produce 90 toneladas por mes de lodos de anodizado y gasta USD 1,100 por el transporte y disposición en vertederos. Se ha investigado el potencial de este

material en la fabricación de cementos especiales, habiéndose encontrado que el lodo de anodizado de aluminio tiene un efecto acelerante del tiempo de fragua. Las piezas con cemento modificado son mucho más ligeras que el cemento de uso normal y presentan una menor conductividad térmica lo que hace al producto que sea mejor aislante. Sin embargo, se encontró que el producto presenta baja resistencia lo que limita su aplicación en construcciones estructurales (Vargas y Montero, 2006).

A partir de la ceniza resultante de la combustión de carbón en las centrales termoeléctricas, utilizando la tecnología hidrotermal y bajo diferentes condiciones de concentración del agente mineralizador, relación molar Si/Al, temperatura de fusión, temperatura de cristalización, tiempo de envejecimiento y cristalización, se reporta la síntesis de varios tipos de zeolitas, entre otras Na-P (Deng y Ge, 2015), nanozeolita P (Wang *et al.*, 2013), NaP-1 y analzima (Du Plessis, Ojumu y Petrik, 2013), zeolita X (Ruen-ngam *et al.*, 2012), Na-P1 tipo Gismondina, Analcima, Sodalita y trazas de Torbemorita (Goñi, Peña y Guerrero, 2010), Na-Y (Kondru *et al.*, 2011).

Existen detalles importantes que no se abordan en todas las investigaciones como por ejemplo el tema del reciclaje del sobrenadante alcalino por razones ambientales de disposición de este residuo y en términos de incremento del rendimiento, pues en este medio alcalino la relación Si/Al es significativa y merece atención. Du Plessis *et al.*, (2013) aborda este aspecto en la síntesis de zeolitas Na-P1 y Analcima a partir de cenizas volantes en proporción en peso 1:1 de residuo a pellets de NaOH y fusión de la mezcla, pasando luego al proceso hidrotermal adicionando agua ultrapura. El medio alcalino resultante es una solución NaOH 5M, que al final genera un residuo altamente alcalino, el mismo que es reciclado varias veces; sin embargo, a medida que procede el reciclaje comienzan a producirse fases contaminantes, por lo que el proceso de reciclaje debe ser estudiado en cada caso específico para determinar el límite óptimo de ciclos.

El uso de las cenizas volantes para la síntesis de zeolitas implica el tratamiento previo de éstas para resolver su posible contaminación con metales pesados. Dentro de este contexto, se propone etapas preliminares de calcinación de las cenizas volantes a 800°C y posterior fusión a 500°C - 550°C (Kondru *et al.* (2011), Deng y Ge (2015), Wang *et al.* (2014), Ruen-ngam *et al.* (2012). En el primer caso se dificulta llevar a la práctica un proyecto de síntesis de la zeolita a partir de ceniza volante por la elevada demanda de energía tanto para calcinar la ceniza como para fundir la misma con el agente alcalino de

mineralización, lo cual abre un espacio para profundizar en la investigación. La idea es plantear soluciones ambientales para el uso de residuos peligrosos, evitando las condiciones extremas de síntesis, pues el corto beneficio podría desmotivar la implementación del proyecto. El aspecto del pretratamiento de las cenizas volantes para eliminar los metales pesados, no es el común denominador de las investigaciones citadas en el uso de las cenizas volantes para la síntesis de zeolitas.

Durante un procedimiento de tratamiento hidrotermal ocurren reacciones químicas especiales de transporte ya que bajo las condiciones hidrotermales de presión y temperatura los reactantes, que de otra manera son difíciles de disolver, se disuelven como complejos bajo la acción de agentes mineralizadores o solventes. Cambon y Haines (2017) al referirse al proceso hidrotermal destacan la importancia de la habilidad del agente mineralizador para disolver los precursores químicos, que en el caso de la presente investigación son el aluminio, silicio y cationes alcalino y alcalinotérreos, existentes en la matriz del lodo de anodizado, y para recristalizar la fase deseada. Agregan que con un solvente polar como es el agua, el proceso de disolución de los precursores forma especies iónicas en solución capaces de formar nuevos cristales debido a procesos de condensación de dichas especies iónicas.

Los residuos arcillosos de la explotación de canteras se han utilizado para sintetizar zeolita X a temperaturas de fusión y cristalización de 600°C y 80°C, respectivamente y un tiempo total de síntesis de 36 horas, incluida la agitación de 24 horas (Wajima e Ikegami, 2009). Mientras que con arcilla pura se ha sintetizado zeolita FAU en condiciones de temperatura de fusión, cristalización y tiempo total de síntesis de 500°C, 60°C y 38 horas, respectivamente. El tiempo de agitación se redujo a 12 horas incluidas en el tiempo total de síntesis. Se afirma que la adsorción de tolueno con la zeolita sintetizada es 4 veces mayor que la adsorción del tolueno con la Faujasita comercial (Ltaif *et al.*, 2015). Esto conduce a pensar que la pureza de la materia prima juega un papel trascendente. De ahí la importancia de eliminar la posible presencia de metales pesados en las cenizas volantes y en los residuos industriales en general.

En la explotación de canteras las rocas son trituradas en tamaños menores y luego se procede a su clasificación mecánica. Así las rocas grandes son nuevamente trituradas y el polvo de trituración de roca se rechaza. Se ha investigado la utilización del polvo de roca triturada; conteniendo cuarzo, que es un mineral compuesto principalmente de silicio



y en menores cantidades de aluminio, calcio, potasio y hierro; en mezcla con ceniza para la síntesis de zeolitas. Kuroki *et al.* (2019) pretrataron el polvo de cuarzo en mezcla con 2M hidróxido de sodio a 150°C por 24 horas y este material se disolvió en 2M HCl y la solución se trató térmicamente a 80°C durante 24 horas. Se procedió a filtrar la solución y el filtrado, una vez seco, se utilizó para realizar el proceso hidrotermal utilizando como además la ceniza y en condiciones de temperatura 80°C por 2 horas. Los investigadores indican que sintetizaron la zeolita P (Ca [Al<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>32</sub>] 16H<sub>2</sub>O). Se argumenta que la presencia de calcio interfiere la síntesis de la zeolita LTA, por lo que procedieron a eliminar el calcio, tratando inicialmente el polvo de cuarzo con una solución 1M HCl durante 2 minutos y luego repetir el mismo procedimiento. Los investigadores revelan que sintetizaron así la zeolita LTA. Finalmente acotan que es necesario tener cuidado en controlar el tiempo de secado del filtrado, previa la aplicación del proceso hidrotermal, caso contrario se puede sintetizar la zeolita X.

Los lodos de las plantas potabilizadoras de agua con sulfato de aluminio se han utilizado como precursores para sintetizar zeolitas A, X, P, Cancrinita y SOD, mediante fusión alcalina, a un relación molar (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de 1,7. Se reporta que la capacidad de intercambio catiónico de la zeolita X es de 2.11 meq/g, que es mucho menor que el valor de 6,4 meq/g exhibido por la zeolita X comercial, lo cual, según Espejel y Ramírez (2012), puede deberse a que dentro de la estructura de la zeolita hay sitios de intercambio que no son siempre accesibles. La fusión y envejecimiento se han realizado a 550° y la cristalización a 63°C, respectivamente, y un tiempo total de síntesis de 18 horas. La disminución en 67% de la capacidad de intercambio catiónico de la zeolita sintetizada podría resultar en que este producto sea menos competitivo que la zeolita comercial.

Se reporta la síntesis de zeolita LTA a partir de caolín, mediante tratamiento térmico a 720°C, operación que lo convierte en metacaolín amorfo, fuente de aluminio y silicio, sometido luego a un proceso hidrotermal a 80°C por 24 y 48 horas tiempo de reacción (Órmandi y Dódonny, 2016).

La información sintetizada en las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 ya se ha mencionada previamente, pero contiene datos específicos inherentes al proceso de síntesis a partir de algunos residuos industriales a fin de destacar aspectos comunes de estos procesos. Así, se puede observar que en la utilización de residuos tales como la ceniza resultante de la quema del carbón, los materiales arcillosos de la explotación de canteras, los lodos de la

potabilización de agua o los sedimentos de relaves de las plantas de beneficio de la explotación minera de cobre, el común denominador es el uso de la sosa cáustica como agente de mineralización y la aplicación del proceso hidrotermal. Además, en todos estos métodos las temperaturas de fusión, previo a la síntesis hidrotermal, de los residuos con pellets de hidróxido de sodio, son en general muy elevadas y, esto puede inviabilizar el aprovechamiento industrial de estos residuos por los elevados costos de la energía.

El tipo de agitador y la velocidad de agitación son variables de síntesis, que influyen en la calidad de los cristales, según lo reportan Mainganye y colaboradores (Mainganye *et al.*, 2013), quienes publican que, en la síntesis de zeolita Na-P1 a partir de cenizas volantes, utilizaron tres tipos de rotores (impellers: Archimides screw, Anchor y Flat blade impeller) operados a diferentes velocidades. Finalmente concluyen que la mejor calidad de los cristales se obtuvo utilizando el rotor de paletas planas (Flat blades); sin embargo Feldmann (2013) al estudiar el efecto de la agitación mecánica, creando un régimen de flujo turbulento, medido a través del número de Reynolds del gel, en valores superiores a 10,000, en la cinética de la cristalización del sulfato de calcio a 80°C, reporta que esta variable no evidencia ningún efecto importante en la tasa de formación de cristales, dentro del rango de agitación investigado, expresado como energía específica entregada al sistema de mezcla (0.02, 0.07, 0.16, 0.54, y 1.29 W/kg). Este criterio es compartido por Bard y Bilal (2011) quienes en su investigación sobre la obtención de cristales de dihidrato de sulfato de calcio a partir de calcita en medio ácido, estudiaron el efecto de la agitación mecánica del gel y reportan que la agitación mecánica, obtenida por la velocidad de rotación de paletas a 90°C, no tuvo efecto ni en la forma y tamaño de los cristales ni en la densidad aparente del polvo de sulfato de calcio.

El 35% de la producción total de aluminio en España proviene del reciclaje o procesamiento secundario del material al final de su vida útil (chatarra de aeronaves, automóviles, bicicletas, botes, material de menaje, cables, etc.). El proceso se basa en refundir el metal residual utilizando fundentes. Se agregan aditivos que permiten obtener las diferentes aleaciones. De esta segunda etapa se obtiene como residuo la escoria salina, que se somete a molienda y el polvo fino se recoge en los filtros de mangas (Ministerio de Industrias y Energía de España, sf). López *et al.* (2014) informan que han sintetizado, mediante proceso hidrotermal, zeolitas Na de baja relación molar Si/Al (Na-P y Analcima), utilizando como fuente de aluminio polvos residuales de aluminio resultantes de la molienda de la escoria salina enriquecidos con una solución de silicato de sodio.

Ensayos posteriores de la zeolita Na-P sintetizada a partir del material de molienda de la escoria de aluminio, demuestran que este material tiene una capacidad de adsorción de 37.9 mg/g del catión  $\text{NH}_4^+$  presente en efluentes acuosos contaminados (Sánchez *et al.*, 2018). De acuerdo con Murayama *et al* (Murayama *et al.*, 2012, en Meshram y Kumar, 2018) los residuos del proceso de refundición del aluminio (reciclaje) se utilizan para sintetizar zeolitas capaces de adsorber metales pesados peligrosos tales como Cr (VI), B, As (III) y Se (IV) de aguas contaminadas. La síntesis se fundamenta en un primer proceso de extracción por tratamiento de los residuos con NaOH y HCl, seguido de la adición de los iones metálicos como el  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Hiraki *et al.* (Hiraki *et al.*, 2009 en Meshram y Kumar, 2018) sostienen haber producido zeolita X utilizando como fuente de aluminio los residuos del proceso de refundido del aluminio, enriquecido en silicio con lodos de silicio. Se menciona que las dos materias primas se disuelven en una solución de NaOH en forma separada y luego se mezclan en determinadas proporciones. La cristalización se obtiene a 363°K (89.85°C) por 8 horas sin agitación del gel. Torres (Torres, 2014) sugiere la utilización de modelos de turbulencia, puntualizando que el método es una adecuada herramienta para modelar los fenómenos físicos de movimiento de las partículas en las operaciones de agitación de lodos. Lo cual aplicaría para el caso de un escalamiento industrial, en el diseño de los sistemas de agitación de las mezclas.

Tabla 4.

Resumen de la síntesis de zeolitas a partir de residuos industriales

Precursor	Zeolita	Referencia	Aspectos relevantes de la investigación.	Método de síntesis	Breve descripción del método	Condiciones de ensayo (óptimas)			Condiciones de cristalización (óptimas)			Comentarios		
						Relaciones másicas de NaOH a Precursor	Temperatura de fusión/envejecimiento (°C)	Tiempo de fusión (hr)	Tiempo de cristalización (hr)	Temperatura de cristalización (°C)	Razón agua/sólido		Tiempo de agitación (hr)	
Residuos arcillosos de la explotación de canteras	Zeolite X	Wajima e Ikegami (2009)	Los investigadores reportan la síntesis de zeolitas, utilizando residuos arcillosos de la explotación de canteras. Declaran que obtuvieron principalmente zeolita X, bajo condiciones de disolución de los minerales silíceos durante 24 horas de agitación, seguido de fusión alcalina. También reportan ensayos de adsorción, que les permite concluir que la zeolita es adecuada para aplicaciones ambientales en la adsorción de residuos. Añaden que también sintetizaron zeolita P, hydroxysodalita, tobermorita y nephelina.	Tratamiento de residuos con NaOH y disolución de minerales de silicio durante 24 horas de agitación y cristalización por fusión alcalina	Razón en peso de NaOH a residuo arcilloso = 1,6. Temperatura de fusión a 600°C. Temperatura de calentamiento a 80°C y tiempo de calentamiento cercano a 12 horas.	0,4; 0,8; 1,2; (1,6); 2,0	200; 400; (600); 800		3; 6; 12; 24; 48; (menos de 12 hr)	80		24	El tiempo total de síntesis es alrededor de 36 horas, es necesario investigar condiciones que reduzcan estos tiempos, que permitan un escalamiento industrial	
Arcilla pura	Faujasita	Ltaif, Siffert, Poupin, Fourmentin y Benzina (2015)	Síntesis de zeolita tipo Faujasita a partir de arcilla pura, cuya área superficial (BET, por sus siglas en ingles) es de 360 m <sup>2</sup> /g y volumen de poro de 0,33 m <sup>3</sup> /g. Los investigadores concluyen que la adsorción de tolueno es 4 veces mayor que la Faujasita comercial, lo que hace al producto adecuado para la adsorción de contaminantes volátiles.	Tratamiento de arcilla pura con NaOH, sin adicionar fuentes de aluminio o silicio. Fusión alcalina seguida de tratamiento hidrotermal. Operación de homogenización de la mezcla por 12 horas.	Razón másica de NaOH/arcilla de 1,2; mezcla fundida a 500 °C durante 2 h y cristalizada a 60 °C por 24 horas luego de un tiempo de homogenización de 12 horas.	1,2	500	2	24	60		12	El tiempo total de síntesis es de 38 horas, siendo necesario investigar alternativas que permitan reducir estos tiempos para que la investigación pueda escalarse a nivel industrial.	
Cenizas volantes de la quema de carbón	Na P	Deng y Ge (2015)	Se reporta un rendimiento del 70% de zeolita al fundir la ceniza a 550°C con Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> durante 2 horas y se continúa con la fase de cristalización mediante tratamiento con 2M NaOH a 80°C por 7 horas. La zeolita NaP sintetizada tiene una capacidad de 99 mg/g de adsorción del Cu <sup>2+</sup> .	Fusión de la ceniza residual con Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> y tratamiento hidrotermal con 2M NaOH	Relación másica 1: 1,2 de ceniza a Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . La mezcla se funde a 550 °C durante 2 horas. Tratamiento hidrotermal y cristalización con 2M NaOH a 80 °C por 7 horas	Relación másica de ceniza a Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1: 1,2	550	2	7	80	Tratamiento hidrotermal con 2 M NaOH			El 70% de rendimiento es significativo.

Continuación

Resumen de la síntesis de zeolitas a partir de residuos industriales

Precursor	Zeolita	Referencia	Aspectos relevantes de la investigación.	Método de síntesis	Breve descripción del método	Condiciones de ensayo (óptimas)			Condiciones de cristalización (óptimas)		Tiempo de agitación (hr)	Comentarios
						Relaciones másicas de NaOH a Precursor	Temperatura de fusión/envejecimiento (°C)	Tiempo de fusión (hr)	Tiempo de cristalización (hr)	Temperatura de cristalización (°C)		
Lodos de tratamiento de agua con sulfato de aluminio para potabilizar el agua	Zeolitas A, X, P, Cancrinita y Sodalita	Espejel y Ramírez (2012)	La relación molar (SiO /Al O ) es 1,7. El investigador cita a Barrer, indicando que con esta relación es posible sintetizar zeolitas X y P. La capacidad de intercambio catiónico de la zeolita X es de 2,11 meq/g, siendo éste al valor más alto encontrado, sin embargo acota que la capacidad de intercambio catiónico teórico es de 6,4 meq/g. El autor indica que esto puede deberse a que dentro de la estructura de la zeolita hay sitios de intercambio que no siempre son accesibles.	Fusión alcalina del lodo con NaOH, seguido de tratamiento hidrotermal	Para incrementar la disolución de los precursores de zeolita se funde la mezcla de lodo con NaOH (1g : 0,75 g) a 550°C por 2 horas. El material fundido se mezcla con agua, se agita, se lava con agua a 70°C y seca a 100°C 24 horas.	10 g lodo+7.5 g NaOH	550	2	Se ensaya a (18) y 48 horas	Se ensaya a (63°C) y 86°C	Se ensaya dos porciones másicas de sólido/agua: (0,12) y 0,25	El autor sugiere que se investigue con mayor cantidad de muestra para ratificar las condiciones óptimas de síntesis.
Sedimentos de relaves de efluentes de plantas de beneficio de la explotación de cobre	Zeolita P	Espejel (2015)	Se reporta la síntesis de material zeolítico constituido por cerca de 94% de zeolita P, con una capacidad de intercambio catiónico de 2,016 meq/g, que según el autor es adecuado para propósitos ambientales, tales como la remoción de metales pesados contenidos en aguas y suelos contaminados. Finalmente acota que esta alternativa puede prevenir la generación de drenaje ácido en la minería.	Método combinado de fusión alcalina y tratamiento hidrotermal.	Fusión alcalina de la mezcla en relación 1,0: 1,5 (g/g) sedimento y NaOH a 900°C. Se investigó el efecto del tiempo de envejecimiento a varias horas de reacción. Seguido de tratamiento hidrotermal en relación 0,172 g : 1,0 ml de material fundido y agua a temperatura de 60°C. El producto resultante se lavó con agua a 80°C por centrifugación y secado a 100°C por 24 horas.	1,0 a 1,5 Sedimento: NaOH (g/g)	900	2	2, 4, 8, 16, 24, (36), 48, 60, 66 y 72 h	60	0,172 g. Sólido a 1,0 ml. Agua	El autor asume que de existir metales pesado en los sedimentos éstos quedarían encapsulados en la Zeolita P que se sintetizó. Es recomendable verificar esta hipótesis

## Resumen de la síntesis de zeolitas a partir de residuos industriales

Precursor	Zeolita	Referencia	Aspectos relevantes de la investigación.	Método de síntesis	Breve descripción del método	Condiciones de ensayo (óptimas)			Condiciones de cristalización (óptimas)			Tiempo de agitación (hr)	Comentarios
						Relaciones másicas de NaOH a Precursor	Temperatura de fusión/envejecimiento (°C)	Tiempo de fusión (hr)	Tiempo de cristalización (hr)	Temperatura de cristalización (°C)	Razón agua/sólido		
Ceniza volante tipo F., cuya composición química es 48,9% SiO <sub>2</sub> , 26,8% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 7,5% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 4,6% CaO.	Na-P1 tipo gismondina, analcima C y sodalita con trazas de tobermorita 11Å	Goñi, Peña y Guerrero (2010)	Se investigó la influencia de la temperatura en la síntesis de zeolitas. A 100°C., se obtiene zeolita Na-P1 tipo gismondina, a 200°C., cambia a zeolita analcima C y sodalita con trazas de tobermorita 11Å. Según los investigadores, a 200°C se obtiene el 100% de reacción y con incremento del área superficial BET-N2. El tratamiento de la ceniza con agua desmineralizada como control no tiene efecto alguno de síntesis, que se produce sólo en medio alcalino.	Tratamiento hidrotermal en medio alcalino.	Tratamiento hidrotermal sin agitación, de la ceniza en una solución 1M NaOH y agua desmineralizada. Al final filtración del sólido sin lavar, secado a peso constante a 50°C.	Relación volúmen solución 1M NaOH : masa ceniza = 10 (ml/g)			12	50, 100, 150, (200°C)	Relación volúmen agua desionizada : masa ceniza = 10 (ml/g)	Sin agitación	El tratamiento hidrotermal sólo con agua no produce ningún cambio en la ceniza. La zeolita sólo se forma en medio alcalino. El área superficial BET-N2 se incrementa a 200°C.
Ceniza volante de la combustión de carbón	Na-Y	Kondru, Kumar, Teng, Chand y Wasewar (2011)	El área máxima de superficie fue de 160 m <sup>2</sup> /g en condiciones óptimas de síntesis. Los investigadores concluyen que la zeolita actúa como un efectivo catalizador en la remoción de color con peróxido de efuentes textiles. Se añade que el pretratamiento ácido de la ceniza antes de la fase de fusión alimina óxidos que pueden reducir la actividad catalítica de la zeolita, además de desaluminizar la ceniza incrementando la relación molar Si/Al, desde 1,51 (materia prima) hasta 1,61 en zeolita sintetizada.	Calcinción de la ceniza. Fusión de la ceniza calcinada en mezcla con NaOH sólido. Envejecimiento con agitación. Cristalización. Filtración y secado del producto final	Calcinción a 800°C. (2h). Fusión a 550°C. (2h). Envejecimiento a temperatura ambiente por 10 h. Cristalización a 100°C por 17 horas. Filtración y secado. Total tiempo de síntesis 31 horas.	0,8 g., de ceniza calcinada a 1,5g., de NaOH sólido.	550	2 horas seguido de 17 horas de envejecimiento a T ambiente y con agitación	17	100	Producto fundido y envejecido se disuelve en 500 ml, de agua destilada	10 horas de agitación durante el envejecimiento.	Es necesario profundizar en el pretaramiento de la ceniza volante para eliminar la posible existencia de metales pesados.

Goñi, Peña y Guerrero (2010) presentan tabulados datos bibliográficos de investigaciones realizadas con cenizas volantes, en donde se ratifica la síntesis de zeolitas utilizando NaOH como un agente mineralizador capaz de movilizar los silicatos y aluminatos presentes en la matriz del residuo hacia el medio acuoso. Las concentraciones de NaOH se ubican en el rango de 0,5 M a 5 M, la temperatura de reacción oscila entre 80°C y 200°C y el tiempo de tratamiento se dispersa entre los diferentes investigadores en el rango de 3 horas hasta 7 días y la relación líquido a sólido varía en un espectro muy amplio desde 2 hasta 18 (ml/g), lo cual deja entrever la cantidad de residuo alcalino de elevada concentración, que se puede generar, siendo necesario trazar una estrategia de manejo ambiental de éste.

De esta revisión bibliográfica se desprende que el agente mineralizador utilizado es un hidróxido, por lo que el gel es alcalino y de este modo se favorece la solubilidad de las especies de silicio y aluminio que pueden estar presentes en los residuos industriales en general. Según Mateos (2017) el agente mineralizador también pueden ser aniones F<sup>-</sup>, lo que permite sintetizar zeolitas con pH próximo a pH neutro.

Según Espejel y Ramírez (2012) la relación molar Si/Al de 1,7 existente en los sedimentos de plantas de potabilización de agua es suficiente para la síntesis de zeolitas X y P. Por otro lado, Kondru *et al.* (2011) encontraron en la ceniza sin tratamiento una relación molar Si/Al, de 1,51 que con el pretratamiento ácido y calcinación se incrementó a 1,61 en la zeolita Na-Y. Esto hace pensar que la proporción Si/Al presente en el material precursor y el tipo de pretratamiento y tratamiento, determinan en cierta forma el tipo de zeolita que se obtiene.

Las cenizas volantes residuos de la combustión de carbón en las centrales termoeléctricas de España, China y Sudáfrica, utilizadas en la síntesis de zeolitas, contienen metales pesados y cal, por lo que esto puede traer complicaciones tanto en el proceso de síntesis como en la aplicación de los productos sintetizados, siendo necesario tratar estos residuos industriales antes de la síntesis de zeolitas (Umaña *et al.*, 2002). Contrariamente, los lodos de anodizado de la planta de Ecuador, no presentan esta complicación, pues contienen metales pesados en traza. Así, los elementos arsénicos, bario, cadmio, mercurio, níquel, plata, plomo y selenio, se encontraron en concentraciones de <0,005, <0,001, <0,001, <0,0005, 0,066, <0,0005, <0,001 y <0,005 mg/l, respectivamente (Granda y Plaza, 2012). Esto determinó que el Ministerio de

Medio Ambiente de Ecuador, declare a los lodos de anodizados residuos industriales no peligrosos, categorías especiales, por lo que no se enmarcan dentro de los anexos correspondientes del Convenio de Basilea. Esto permitió exportar las muestras de lodos hasta el laboratorio Instituto Interuniversitario de Investigación de Reconocimiento Molecular y Desarrollo Tecnológico (IDM) de la UPV para realizar la parte experimental.

La Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) ha sistematizado la información inherente a la síntesis de zeolitas a partir de reactivos puros, pero no existe una sistematización de información relacionada a la síntesis de zeolitas a partir de residuos de la industria, ricos en silicio y aluminio, por lo que cada residuo sigue un patrón específico de síntesis, sobre todo en lo referente a etapas de pretratamiento de cada residuo, y los parámetros de síntesis y las ventajas y limitaciones de cada proceso de síntesis, en tanto que los aspectos generales son comunes a todos, según lo acotado por Yoldi *et al.* (2109) en el sentido de que en la síntesis de zeolitas a partir de residuos, la concentración de la fuente de álcalis, la temperatura, el tiempo de reacción, la relación líquido/sólido y el tipo de residuo determinan las propiedades texturales, la estructura cristalina, la relación Si/Al y las características de intercambio iónico de la zeolita fabricada y sus aplicaciones

Es necesario hacer algunas acotaciones relacionadas con la información estudiada y aquí presentada, en resumen, así no se ha encontrado en la literatura técnica modelos económicos para la utilización de residuos industriales. Se ha evidenciado que la información detallada es limitada. La industria en general tiene la responsabilidad de mejorar sus procesos y operaciones unitarias o introducir tecnologías verdes y de esta manera reducir la generación de desechos industriales, siendo éste el primer paso y, la generación inevitable de residuos se debe considerar como un potencial ingreso de flujo de caja a través de la revalorización de los residuos por ejemplo mediante la síntesis de zeolitas, que tienen amplia utilización industrial y en el campo ambiental.

Los tiempos de síntesis son muy extensos y esto puede desmotivar la industrialización pues el costo de producción de zeolitas a partir de residuos industriales puede convertirse en una debilidad del esquema. Por lo tanto, es necesario evaluar la optimización de tiempos de síntesis aplicando nuevas tecnologías, que permitan además el desarrollo de procesos continuos.

Puesto que estamos en el momento en que es necesario la descarbonización del planeta para prevenir los impactos del cambio climático es necesario optimizar el



consumo de energía, pues se ha visto que a nivel de laboratorio se utilizan temperaturas de fusión, seguidas de ciclos de tratamiento a menores temperaturas y por períodos largos de tiempo. Nuevamente el consumo elevado de energía convencional puede hacer que un proyecto de síntesis de zeolitas sea inaplicable desde el punto de vista de costos y competitividad en el mercado.

Dado la gran cantidad de residuos industriales que se genera a nivel mundial y el incremento constante de los costos de transporte y disposición de los mismos, incluido los costos de los pasivos ambientales que pueden generar, es una gran motivación para impulsar este tipo de proyectos, tomando en cuenta las acotaciones realizadas en torno a la información encontrada en el estado de arte de la síntesis de zeolitas a partir de residuos industriales.

#### **4.4 Conceptos relacionados**

##### **Aluminio anodizado**

Aluminio con una capa de oxidación anódica, producida por un proceso de oxidación electrolítica por el cual la superficie del aluminio es convertida principalmente en una capa de óxido que le imparte al aluminio propiedades de protección a la oxidación, decorativas o funcionales (ISO 7599, 2001E).

##### **Aluminio anodizado coloreado:**

Aluminio coloreado sea durante el proceso de anodizado o posterior a éste (ISO 7599, 2001E).

##### **Capacidad de intercambio catiónico de las zeolitas:**

Resulta de la presencia de cationes de elementos alcalino o alcalinotérreos, débilmente unidos en la estructura de las zeolitas y fácilmente intercambiables por otros cationes cuando la zeolita se encuentra en contacto con soluciones acuosas. La reacción de intercambio entre una zeolita y una solución iónica está descrita como  $M1(Z)+M2(S) \rightleftharpoons M2(Z)+M1(S)$ , donde M1 es el catión intercambiable presente en la zeolita Z, y M2 es el ion de saturación presente en la solución S (Kitsoupoulos, 1999).

## **Ceniza**

Materiales que quedan como residuos de procesos pirometalúrgicos, como combustión de carbón o incineración de películas fotográficas, tableros de circuitos, alambres de cobre, etc., que pueden reciclarse para aprovechar su contenido de metales no ferrosos (PNUMA, 2004, literal a).

## **Criterio de la calidad del agua**

Concentración numérica o enunciado descriptivo recomendado sobre parámetros físicos químicos y biológicos para mantener determinado uso benéfico del agua. Los criterios de calidad para diversos usos del agua son la base para determinación de los objetivos de calidad en los tramos de un cuerpo receptor. Esta determinación generalmente demanda un proceso de modelación del cuerpo receptor en donde se consideran las condiciones más críticas de caudales del cuerpo receptor, las cargas futuras de contaminantes y la capacidad de asimilación del recurso hídrico (A.M. 097-A, 2015).

## **Desechos**

Sustancias u objetos que se eliminan, se procura eliminar o es obligatorio eliminar en virtud de disposiciones de la legislación nacional (PNUMA, 2004).

## **Fusión**

Proceso por el cual se obtiene un cambio de estado de la fase sólida a la fase líquida mediante calentamiento. El punto de fusión de una sustancia es la temperatura a la que se funde un sólido y se trata de un valor específico para cada sustancia, el cual se utiliza como criterio de pureza ya que la presencia de impurezas lo modifica.

## **Horno de cubilote.**

El cubilote es un horno tubular cilíndrico que produce hierro fundido a partir de chatarra y aleaciones, utilizando la energía generada por la oxidación (combustión) del coque, un derivado del carbón. La chatarra, las aleaciones, la caliza y el coque se introducen en la parte superior del horno. El aire, a menudo calentado y que contiene oxígeno añadido, se introduce cerca del fondo del horno. La combustión del coque crea el calor necesario para fundir la chatarra. El hierro fundido y la escoria de hierro sale del cubilote por la parte inferior. A medida que el metal fundido sale del cubilote (cuba), se crea espacio para agregar más chatarra y coque en la parte superior. Aunque la carga es

intermitente, el flujo de hierro es continuo (S. Katz Associates, Inc.,2004). El horno de cubilote es aún utilizado

### **Impacto ambiental**

Cambio o consecuencia al ambiente que resulta de una acción específica o proyecto (A.M. 097-A, 2015).

### **Lodo**

Los sólidos asentados acumulados separados de diversos tipos de agua como resultado de procesos naturales o artificiales (PNUMA, 2004).

### **Metales pesados**

Elementos con densidad relativa mayor de 4 o 5, localizados en la tabla periódica con número atómico 22 a 34 y 40 a 52 así como los de la serie de los lantánidos y los actínidos (A.M. 097-A, 2015).

### **Mineralizadores**

Solventes o catalizadores que disuelven reactantes bajo condiciones de presión y temperatura. El agua puede actuar como un agente mineralizador polar o un catalizador bajo condiciones de alta presión y temperatura. En muchos casos las propiedades de las soluciones mineralizadoras (típicamente 1M NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>F, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, etc.) son cercanas a las propiedades del agua). El agente mineralizador desempeña un papel muy importante en el crecimiento hidrotérmal de los cristales (Byrappa y Yoshimura, 2012).

### **Nucleación y cristalización**

Procesos térmicos y cinéticos en los que, a partir de una fase estructuralmente desordenada, se forma una fase sólida estable con una ordenación geométrica regular (De Vicente, 1992). La cristalización comienza en zonas distribuidas aleatoriamente y progresa hasta alcanzar toda la masa del gel. Se distinguen dos etapas para la cristalización: germinación (nucleación) y crecimiento cristalino (cristalización).

### **Número de Reynolds**

Número adimensional para caracterizar el movimiento de un fluido y su valor determina si éste es de flujo laminar o de flujo turbulento. Es utilizado en el diseño de

reactores (Torres, 2014). Si el número de Reynolds es menor de 2000, el flujo es laminar y si es mayor que 3000, el flujo es turbulento.

### **Pasivado**

Un metal activo en la serie electroquímica se considera pasivo cuando su comportamiento electroquímico llega a ser el de un metal apreciablemente menos activo o más noble. La pasivación de un metal, en lo que concierne a la corrosión, tiene que ver con la formación de una capa superficial de protección de productos de reacción que inhiben reacciones posteriores. En decir, el pasivado de los metales se refiere a su pérdida de reactividad química en presencia de unas condiciones ambientales particulares. Muchos metales y aleaciones importantes en ingeniería se pasivan y se vuelven muy resistentes a la corrosión en entornos oxidantes de moderados a fuertes. Ejemplos de metales y aleaciones que muestran pasividad son el acero inoxidable, níquel y muchas aleaciones de éste, titanio, aluminio y muchas de sus aleaciones (Fenómenos de pasivación del metal (UPV).

### **Producción más limpia**

La estrategia continua, integrada y preventiva aplicada a productos, al consumo y a procesos, para reducir el riesgo para los seres humanos y el medio ambiente (PNUMA, 2004).

### **Reacción hidrotermal**

El término hidrotermal usualmente se refiere a cualquier reacción química heterogénea en presencia de solventes acuosos o mineralizadores, bajo condiciones de alta presión y temperatura para disolver y recristalizar (recuperar) materiales que son relativamente insolubles bajo condiciones ordinarias. Algunos autores definen las reacciones hidrotermales como reacciones químicas especiales de transporte, pues bajo condiciones hidrotermales, los reactantes, que de otra manera son difíciles de disolver, se disuelven como complejos bajo las acciones de agentes mineralizadores o solventes (Byrappa y Yoshimura, 2012).

### **Reacción hidrotermal en condiciones blandas**

Cualquier reacción química heterogénea en presencia de un solvente, en condiciones de temperatura y presión cerca o justo sobre las ambientales (Byrappa y Yoshimura, 2012).

## **Zeolitización**

Complejo proceso químico hidrotermal de síntesis de aluminosilicatos del tipo zeolita, que implica una secuencia de fases por las que una mezcla de especies de aluminio y silicio, cationes metálicos, moléculas orgánicas y agua, en una solución alcalina sobresaturada, son convertidas en un aluminosilicato cristalino microporoso (Byrappa y Yoshimura, 2012).

# Capítulo 5

## Métodos de muestreo, síntesis de las zeolitas y métodos de análisis

### 5.1 Introducción

En el capítulo previo se revisaron las condiciones de síntesis reportadas por los varios investigadores, tanto partiendo de reactivos puros, como en el caso de la utilización de algunos residuos industriales, tales como cenizas de la combustión de carbón, lodos de planta de tratamiento de agua cruda, residuos de la industria papelera, residuos de la industria de textiles, catalizadores agotados de las unidades FCC de la refinación del petróleo y relaveras de explotación minera.

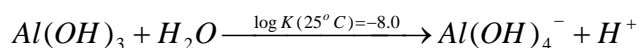
De esta revisión bibliográfica se observó que la síntesis de zeolitas se fundamenta en la idea general del tratamiento hidrotermal de una mezcla de reactivos que contengan silicio, aluminio, cationes metálicos, compuestos orgánicos como agentes directores de estructura y agua. El proceso se realiza en un intervalo de temperaturas entre 60°C y 100°C, excepto para la síntesis de zeolitas con mayor contenido de silicio, para las que se requiere una mayor temperatura de activación y los procesos se realizan en autoclaves.

También se advirtió la aplicación de altas temperaturas para los procesos de fusión, por ejemplo, de las cenizas de los procesos de combustión del carbón en mezcla con el mineralizante sólido. En el presente caso no se aplicará la fusión pues en primer lugar elevaría significativamente los costos de un escalamiento industrial del proyecto, pues esta operación unitaria demanda el tratamiento a elevadas temperaturas (hasta 900°) y segundo el presente estudio utilizó la humedad inherente del lodo de anodizado para el proceso hidrotermal.

Varios autores mencionan que el período de envejecimiento a temperatura ambiente, permite la disolución o despolimerización de los precursores alcalinos. Contrariamente, Gómez (Gómez, 2001) reporta la síntesis de zeolita X a partir de reactivos puros de alto grado de cristalinidad cuando la temperatura de envejecimiento y la de cristalización son iguales, ubicándose en el rango de 50°C a 70°C y un tiempo de 15 horas. Es necesario optimizar este tiempo. El autor menciona que el tiempo se redujo al 50% cuando la cinética de la reacción se mejora utilizando un equipo de microondas como medio de calentamiento.

En general en el capítulo anterior se revisó que en la síntesis de zeolitas tanto a partir de materias primas puras como a partir de residuos es necesario observar ciertos requisitos en el proceso tales como la utilización de productos altamente reactivos y presentes en forma de geles o sólidos amorfos, medio altamente básico logrado mediante la incorporación de un hidróxido alcalino y/o una base orgánica, temperaturas menores a 100°C y presión atmosférica o elevadas temperaturas ( $T < 300^\circ\text{C}$ ) y presión autógena y elevado nivel de sobresaturación de los reactantes que potencie la formación de un alto número de núcleos cristalinos.

Se tomó nota sobre los hallazgos reportados relacionados a que la primera etapa o de envejecimiento se realiza a temperatura ambiente y en medio fuertemente alcalino, lo que permite disolver o despolimerizar los óxidos. Se espera así que en esta investigación, el óxido de aluminio presente en el lodo de oxidación anódica, se disuelva en la solución de NaOH, obteniéndose el anión  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , en disolución alcalina, tal como lo indica la reacción siguiente:



El aluminio que se encuentra como aluminato  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , reacciona con el silicio, produciéndose la estructura del aluminosilicato. El catión  $\text{Na}^+$  pasaría a conformar la zeolita balanceando la carga negativa creada por la presencia del aluminio.

Por lo expuesto, se estudiaron las condiciones de síntesis ensayadas por varios investigadores con reactivos puros y con residuos de tratamiento de agua potable, con residuos de relaveras, con residuos de cenizas volantes, con residuos de la industria textil, con residuos de la industria textil, con los catalizadores gastados de las unidades de craqueo catalítico del petróleo, con residuos de la industria de la cerámica y se tomó en cuenta los hallazgos reportados.

Sin embargo, dado que el objetivo de esta tesis es la utilización como materia prima lodos de plantas de tratamiento de efluentes industriales de los procesos de oxidación anódica del aluminio, dentro de cuyo contexto no existe hasta la fecha datos específicos resultantes de investigaciones realizadas con dichos residuos, se procedió a introducir el elemento de ensayo de investigación preliminar a fin de explorar si a partir de los lodos provenientes de una planta de tratamiento de los efluentes de los procesos de oxidación anódica del aluminio, es o no viable la síntesis de zeolitas.

En la primera fase experimental, se utilizó como fuente de enriquecimiento de silicio, solución de silicato de sodio extra puro MERCK KG 64271 CAS # 7732-18-5/1344-09-08. Especificaciones: ensayos (acidimetría),  $\text{Na}_2\text{O}$  7.5-8.5%; ensayo (acidimetría,  $\text{SiO}_2$  25.5-28.5%); densidad (20°C) 1.296-1.396 g/ml; Carbonato (como  $\text{CO}_2$  pasa el ensayo); Fe (hierro) 0.005%; metales pesados (como Pb) 0.005%.

La fase exploratoria arrojó resultados positivos por lo que se procedió a la segunda fase experimental, en la que se utilizó como fuente de silicio, silicato de sodio comercial y se caracterizó su contenido de humedad y su concentración en sodio, silicio y aluminio, cuyas características no vienen especificadas en el envase de expendio.

Esta estrategia obedece al hecho de que, para una posterior aplicación práctica del proyecto, la primera alternativa que implica utilizar silicato de sodio extra puro sería muy costosa, mientras que la segunda sería menos costosa y viabilizaría en términos financieros la ejecución real del proyecto.

En este capítulo se describe los métodos de muestreo de lodos de pasivado de aluminio realizados en el sitio por el doctorante personalmente con la ayuda de dos asistentes. Se detalla los métodos de laboratorio utilizados para caracterizar tanto los



lodos residuales como los productos sintetizados. Esta información se complementa con el detalle de los procedimientos aplicados en la síntesis de las zeolitas NaP1 y LTA

## 5.2 Muestreo en el sitio de lodos de anodizado de aluminio

En las instalaciones de CEDAL, que opera en Ecuador y en fechas 28 de agosto del 2014 y 22 de mayo del 2017 se procedió a la toma de muestras de lodos, obtenidos como residuos del proceso de tratamiento de los efluentes líquidos de todos los procesos de pasivado del aluminio por oxidación electrolítica anódica de la capa superficial del aluminio. El residuo húmedo de la planta de tratamiento se bombea a un filtro prensa de donde salen lodos húmedos de aluminio (Figura 5.1). Este material es almacenado en sacos de lona, en espera hasta su disposición final en vertederos.



*Figura 5.1. Filtro prensa y sacos de lona que almacenan lodos de anodizado de aluminio*

Se utilizó el barreno de mano para muestreo de suelos (auger) fabricado en acero, para la toma de muestras de lodos en profundidad de los sacos de lona que los contienen. Las muestras parciales se tomaron a 0.20 m; 0.70 m y 1.10 m de profundidad y en el centro geométrico de los sacos. Las Figuras 5.2, 5.3 y 5.4 resumen la operación de muestreo.



*Figura 5.2. Bodega de lodos de anodizado*



*Figura 5.3. Muestreo de lodos*



*Figura 5.4. Preparación de muestras compuestas.*

En la primera gestión realizada el 28 de agosto del 2014 se muestreó el total del volumen de lodos existente en bodega, esto es, 7,92 m<sup>3</sup> de lodos. Las muestras simples se combinaron manualmente para obtener una muestra compuesta de 2 kg. Esta muestra se utilizó para determinar la humedad y la concentración de aluminio en base seca en los laboratorios de la Facultad de Ingeniería en Geología, Minas, Petróleos y Ambiental de la Universidad Central del Ecuador.

En el segundo muestreo se tomaron muestras de 11 sacos de almacenamiento de lodos, que se produjeron en fechas 19, 20, 21 y 22 de mayo del 2017. Cada saco almacena un promedio de 1,000 kg de lodo. Por lo tanto, el tamaño poblacional muestreado fue de 11,000 kg. Del proceso de pasivado por anodizado del aluminio se generan lodos en un promedio de 200 ton/mes. Se estima, por lo tanto, que para el muestreo se tomó un tamaño de lote que representa el 5.5% de los residuos generados por mes.

De cada saco se tomó una muestra simple de 182 gr, totalizando once (11) muestras parciales. Estas muestras se trasladaron a una superficie limpia y se mezclaron manualmente hasta obtener una masa homogénea y libre de grumos, de un peso aproximado de 2 kg. La muestra compuesta se cuarteó y cada cuarto se dispuso en fundas Ziploc (Figura 5.5). Una vez concluido el embalaje, se procedió a sellar las fundas y a colocar la etiqueta de identificación. Finalmente, el contenido se trasvasó a dos recipientes plásticos y en cada uno se procedió a pegar una tarjeta de identificación. Luego del muestreo se suscribió el acta correspondiente de entrega – recepción oficial de muestras de lodos de anodizado de aluminio.



*Figura 5.5. Muestras de lodos resultantes del tratamiento de los efluentes de los procesos de pasivado por oxidación electrolítica anódica del aluminio*

En estas condiciones se procedió a trasladar las muestras a la UPV, portando el permiso extendido por el Ministerio de ambiente, oficio Nro. MAE-SCA-2017-1192-O del 15 de mayo del 2017 con el cual autorizó la salida del país de la muestra de lodos, con base en los resultados de los análisis realizados en los laboratorios de la Universidad Central del Ecuador sobre del primer grupo y segundo grupo de muestras. Para los ensayos de síntesis se utilizaron únicamente las muestras de lodos tomadas de la planta de tratamiento de los residuos de anodizado y no los lodos del proceso de decapado ácido.

### **5.3 Determinación del contenido de humedad y pH de los lodos de anodizado**

El contenido de humedad de los lodos de anodizado se determinó por gravimetría, utilizando el analizador halógeno de humedad (Excellence Plus. Mettler-Toledo, modelo HX204), que es una versión más avanzada del método de secado por infrarrojos. Se calibró previamente el equipo utilizando materiales de referencia con contenido estandarizado de humedad. La zona de operación de temperatura de la unidad de calentamiento está en un rango entre 40°C a 200°C.

Se trabajó dentro de las condiciones ambientales requeridas para un adecuado funcionamiento del analizador de humedad, siendo éstas, temperatura de 21,9°C, presión atmosférica de 966 hPa (En el Sistema Internacional de Unidades la unidad de presión es el Pascal (Pa), de ahí que la presión atmosférica se exprese habitualmente en hectopascales, 1 hPa = 100 Pa) y humedad ambiental relativa de 51%, para evitar absorción de humedad. Las condiciones ambientales se midieron con el higrómetro EOSUN, ETP 101.

Previo al inicio del secado se puso a punto el equipo con el criterio de desconexión, por el cual se preestableció en qué momento debe finalizar automáticamente el secado. En este caso se fijó el criterio de 1 mg/50 s, que es un ajuste estándar para la mayoría de los tipos de muestras y dentro del programa de secado de 150°C.

Se tomó el peso inicial de cada muestra, colocando el mismo en el platillo de secado. El secado halógeno dispone de una balanza que registra el peso inicial de la muestra y una lámpara halógena la seca. La balanza integrada registra los pesos de la materia en secado de manera continua. Concluida la operación, el platillo conteniendo el material seco es expulsado automáticamente y la concentración de humedad se registra automáticamente en la pantalla digital del equipo. Mediante la selección del criterio de desconexión se optimiza el tiempo de la medición en relación con la exactitud requerida.

Se sometieron a este procedimiento un total de 28 muestras de lodos de anodizado y se calcularon para los resultados la media aritmética, la desviación estándar y los contenidos máximo y mínimo de humedad en porcentaje.

Para determinar el pH de los lodos de anodizado se midió el pH de los mismos, para lo cual se prepararon suspensiones del substrato seco en agua ultrapura milliQ, en 1M KCl y en 0.01M CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Se midió el pH en estas soluciones y se evaluó la diferencia. Por cada solvente se preparó cinco muestras (n=5) en una relación de dilución peso/volumen de 1: 5. Los resultados se evaluaron de acuerdo a los criterios de pH establecidos por la norma Mexicana NOM-021-RECNAT, 2000. El procedimiento aplicado es el siguiente:

La Norma oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000, diseñada para medir el pH en suelos, se aplicó para muestras secas de lodos de oxidación anódica del aluminio. En línea con esta norma se instrumentó los siguientes métodos:

- Método AS-02 de preparación de muestras para medir el pH en la muestra seca en suspensión en agua.
- Método AS-23 de preparación de muestras para medir el pH en la muestra seca en CaCl<sub>2</sub>.

- Método AS-24 de preparación de muestras para medir el pH en la muestra seca en suspensión en KCl.

### **Procedimiento de acuerdo a la norma de referencia**

Acondicionamiento de muestras para medir el pH en suspensiones de muestra seca en agua, CaCl<sub>2</sub> 0.01 M y KCl 1 M:

- a. Para la aplicación de los tres métodos, se procedió al secado de 28 muestras húmedas, cada una de diferente peso inicial. El secado se realizó en el analizador halógeno de humedad.
- b. El crisol y el martillo de molienda fueron lavados y secados, manteniendo éstos en estufa a 37°C durante 24 horas
- c. Se procedió a pulverizar el material seco en mortero mantenido en estufa de secado durante 24 h.

Finalmente, y luego de tener el material finamente pulverizado, se procedió en cada método como se indica a continuación.

### **Procedimiento AS-02 para medir el pH en la muestra seca en suspensión de agua**

1. Pesar 2.5 g de muestra pulverizada y colocar ésta en un vaso de precipitados de 25 ml capacidad
2. Adicionar 5 ml de agua destilada al frasco conteniendo la muestra seca.
3. Con una varilla de vidrio agitar manualmente la muestra para formar la suspensión.
4. Ubicar los vasos de precipitación, conteniendo la suspensión en el equipo de agitación.

5. Colocar los magnetos en cada vaso, encender el equipo de agitación magnética y fijar las condiciones de temperatura ambiente y máxima velocidad de 6 r.p.m. El equipo se ubica en la campana de extracción para remover los vapores químicos.
6. Mantener la agitación por 30 minutos
7. Dejar reposar 15 minutos.
8. Calibrar el medidor de pH con las soluciones reguladores pH 4.00, pH 7.00 y pH 10.00, enjuagando con agua destilada los electrodos, antes de iniciar las lecturas de las muestras.
9. Introducir el electrodo en la suspensión
10. El pH se mide potenciométricamente en la suspensión sobrenadante de una mezcla de relación muestra seca: agua 1:2.
11. Registrar el pH al momento en que la lectura se haya estabilizado
12. Repetir las operaciones del procedimiento para 5 réplicas.

**Procedimiento AS-23 para medir el pH en la muestra seca en suspensión de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M**

Repetir los pasos del 1 al 12 indicados para medir pH en suspensión de agua destilada. La variante principal es reemplazar el agua por la solución  $\text{CaCl}_2$  0.01 M

**Procedimiento AS-23 para medir el pH en la muestra seca en suspensión de 1M KCl**

Repetir los pasos del 1 al 12 indicados previamente para medir pH en suspensión de agua destilada. La variante principal es reemplazar el agua por la solución de KCl 1 M.

## **5.4 Caracterización de la morfología por microscopía electrónica de barridoSEM**

Esta técnica se utiliza para caracterizar la morfología tanto de los residuos de lodo de anodizado de aluminio antes de su utilización como materia prima de síntesis, como para determinar la morfología de las zeolitas sintetizadas

### **5.4.1 Fundamento de la técnica**

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de análisis superficial, que se fundamenta en focalizar sobre la muestra metalizada, cuando no es totalmente conductora de electricidad, un haz de electrones, que es acelerado con energías de excitación que van desde 0.1kV hasta 30kV.

Se producen diversas señales, tales como electrones retrodispersados (proporcionan la información topográfica de la muestra seca, con un mayor contraste en función de los pesos atómicos de los elementos químicos que están sobre la muestra), electrones secundarios (proporcionan también información topográfica), electrones auger (son de menor energía y proporcionan información colateral sobre condiciones de enlace de los elementos químicos presentes sobre la muestra), rayos X, que dan información sobre la composición de elementos atómicos, pero no sobre la información de enlace) entre otras, que son captadas por los correspondientes detectores, transformándolas en información morfológica, topográfica y de composición de la muestra.

La trayectoria de los electrones en el interior del microscopio ocurre en vacío, de lo contrario, los electrones colisionarían con las moléculas presentes en el aire y no llegarían a incidir sobre la muestra. Por tanto, esta técnica exige que las muestras estén secas. Por otra parte, el exceso de electrones que interaccionan con la muestra debe ser derivado a tierra para poder obtener imágenes adecuadas del material. Para ello, en el caso de realizar dicho estudio sobre muestras no conductoras, como las que son objeto de la presente tesis doctoral, es necesario proceder al recubrimiento de la muestra con una capa conductora mediante atomización de carbono o de oro sobre ella.

#### **5.4.2 Recubrimiento de la muestra deshidratada**

Por la razón expuesta en el párrafo anterior se procedió al recubrimiento de la muestra, con carbono de forma que la superficie se hace conductora pudiendo derivar el exceso de electrones a tierra a través del portamuestras del microscopio, permitiendo así su correcta observación. Los pasos a seguirse son los siguientes:

- Reducir el tamaño de partícula de la muestra, en nuestro caso mediante presión entre dos portas de vidrio.
- Colocar una cinta de carbón en el portamuestras y sobre ésta se trasvasa el material pulverizado.
- Realizar el recubrimiento de la muestra seca en el metalizador BAL-TEC SCD 005, con un tiempo de exposición de 90 segundos a una intensidad de 40 mA y una distancia de trabajo de 5 mm.

#### **5.4.3 Condiciones de operación del microscopio de barrido de electrones.**

Para la determinación de la morfología y composición elemental de las muestras se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM 6300 con un poder de resolución sub-nanométrica de hasta 30 Å (3 nm). El voltaje de aceleración empleado fue de 20 kV.

El equipo tiene acoplado un detector de electrones secundarios (SE), un detector de electrones retrodispersados (BSE) de marca JEOL y dispone de un sistema de microanálisis de rayos X Link-Oxford-Isis. Este equipo está instalado en el Servicio de Microscopía de la UPV y es accesible para su uso a toda su comunidad universitaria.

#### **5.5 Determinación de cationes por absorción atómica con llama**



### **5.5.1 Fundamento de la técnica**

Se fundamenta en la digestión de la materia mineral con ácido nítrico concentrado para lograr la disolución de los cationes a determinar y, de esta manera, mediante diluciones medir la absorbancia y finalmente determinar la presencia y concentración de los cationes por Espectrofotometría de Absorción Atómica con llama.

### **5.5.2 Material de laboratorio y reactivos a utilizar**

Se utiliza el material habitual de laboratorio, por lo que se omite su enumeración. En cuanto a los reactivos, la calidad de los estándares para las curvas de calibración está garantizado por los certificados de calidad.

- Solución estándar stock comercial de Aluminio, 1000 mg/L,
- Solución estándar stock comercial de Potasio, 1000 mg/L,
- Solución estándar stock comercial de Magnesio, 1000 mg/L,
- Solución estándar stock comercial de Sodio 1000 mg/L,
- Solución estándar stock comercial de Silicio, 1000 mg/L,
- Solución estándar stock comercial de Calcio, 1000 mg/L.
- Solución estándar stock comercial de Hierro, 1000 mg/L.
- Agua grado desionizada, tipo I.
- Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 65% 14 N Suprapure.
- Ácido clorhídrico (HCl) 37%, p.a.
- Solución de cloruro de lantano ( $\text{LaCl}_3$ , 1% p/v)

### **5.5.3 Equipos**

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica AA500 PG Instruments
- Balanza analítica,  $d=0.1$  mg, máximo 200g

- Lámparas de cátodo hueco de Sodio (Na), Potasio (K), Calcio (Ca), Magnesio (Mg), Aluminio (Al), Silicio (Si), Hierro (Fe) compatible con equipo AA500 PG.
- Gases calidad AAS, acetileno 99,99%, óxido nitroso 99,99%, argón, helio grado 5,0 y aire sintético.
- Cabina de secado con rango de temperatura 50-100 °C +/- 10°C.
- Campana extractora de gases.

#### **5.5.4 Procedimiento**

##### **Preparación de estándares y curvas de calibración**

Se presenta en esta sección un ejemplo de preparación de la curva de calibración del Magnesio. En el capítulo de resultados se presentará las curvas de calibración y resultados de los demás cationes.

- Preparar una disolución de concentración intermedia (5ppm) a partir de la disolución patrón de magnesio de 1000ppm.
- A partir de esta disolución intermedia, preparar cuatro soluciones de concentración Mg, 0.05 mg/L; 0.10 mg/L; 0.15 mg/L y 0.20 mg/L.
- Añadir los volúmenes correspondientes de la disolución de 5 ppm de magnesio en un aforado de 10 mL y aforar con ácido nítrico 0.1M. Mezclar bien agitando manualmente. La tabla 5.1 resume la preparación de las soluciones estándar y del blanco.
- Preparar el blanco con la solución de cloruro de lantano libre del analito investigado.
- Medir la absorbancia a una longitud de onda (  $\lambda$  ) de 285.19 nm.

- Estándares y curvas de calibración del Calcio, Aluminio, Hierro, Potasio, Sodio y Silicio se preparan de manera similar a lo indicado en el procedimiento, con la particularidad de que difieren las concentraciones. Las absorbancias de las soluciones se miden a 422.71 nm, 309.33 nm, 248.35 nm, 766.5 nm, 589.67 nm y 251.63 nm, respectivamente.

Tabla 5.1  
Soluciones estándar para la curva de calibración del magnesio

Solución No.	C <sub>1</sub> mg/L, Mg	V <sub>1</sub> alícuota			V <sub>2</sub> L aforo con HNO <sub>3</sub> 0.1 M	C <sub>2</sub> mg/L Mg	Absorbancia (A <sub>n</sub> ) a Longitud de onda (λ) 285.2 nm
		μL	L/μL	L			
Estándar	1000.00	50	1.0E-06	5.00E-05	0.010	5.00	
1	5.00	100	1.0E-06	1.00E-04	0.010	0.05	A <sub>1</sub>
2	5.00	200	1.0E-06	2.00E-04	0.010	0.10	A <sub>2</sub>
3	5.00	300	1.0E-06	3.00E-04	0.010	0.15	A <sub>3</sub>
4	5.00	400	1.0E-06	4.00E-04	0.010	0.20	A <sub>4</sub>
5	5.00	500	1.0E-06	5.00E-04	0.010	0.25	A <sub>5</sub>
Solución No.	C <sub>1</sub> mg/L, Mg	V <sub>1</sub> alícuota de solución estándar, L			V <sub>2</sub> L LaCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> mg/L Mg	A
Blanco	0.00	0.00	1.0E-06	0.00E+00	0.010	0.00	A

Fuente: Elaboración propia.

### Digestión de la muestra de lodo de anodizado de aluminio.

Para la digestión de la muestra de lodos de anodizado, se procedió de acuerdo a lo indicado a continuación:

- Pesar con precisión 0.25 g de lodo seco de anodizado de aluminio. Replicar la pesada cinco veces (n=5)
- Trasvasar las muestras a Matraces de Erlenmeyer 100 ml y verter en éstos cada peso. Identificar cada recipiente.

- Verter en los matraces 5 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado, depositar los magnetos en cada recipiente. El conjunto ubicarlo ordenadamente en el equipo de agitación magnética. Dejar en agitación por 4 horas, a 3 r.p.m y temperatura ambiente, condiciones en las que se logra total digestión de las muestras.
- Filtrar en papel filtro
- El filtrado aforar a 50 mL con  $\text{HNO}_3$  al 1% (muestra madre)
- Tomar alícuotas de 250  $\mu\text{L}$
- Añadir 250  $\mu\text{l}$  de solución de  $\text{LaCl}_3$ . Esto elimina las interferencias que pueden existir en un medio rico en fosfatos, lo que ocasionaría una menor absorción de la radiación por parte de los iones de magnesio, ya que existe la probabilidad de formación de fosfato de magnesio. Al añadir cloruro de lantano, como agente amortiguador, éste presenta mayor tendencia a unirse con los fosfatos, de manera tal que los átomos de magnesio son liberados para el análisis sin presencia de interferencias.
- Aforar a 25 ml con  $\text{HNO}_3$  al 1%
- Medir la absorbancia a la longitud de onda del analito.

Las condiciones de operación del equipo de absorción atómica con llama se ajustaron a las indicadas en la tabla 5.2.

Tabla 5.2  
Condiciones de operación del equipo de absorción atómica con llama

Parámetros análisis	Al	Ca	Mg	K	Si	Na	Fe
(nm)	309.3	422.7	285.2	766.5	251.6	589	248.3
Ancho de banda (nm)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2
Factor de filtro	0.6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Corriente lámpara (ma)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Tiempo integración (s)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Corrector de fondo	Ninguno	Ninguno	D2/SR	Ninguno	D2/SR	Ninguno	D2/SR
Gases llama	N <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Aire/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Aire/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Aire/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Aire/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Llama	Roja intensa reductora	Roja intensa reductora	Azul oxidante	Azul oxidante	Roja intensa reductora	Azul oxidante	Azul oxidante
Sensibilidad (mg/L)	0.30	0.01	0.003	0.008	1.00	0.003	0.05
Límite de detección (mg/L)	0.03	0.0042	0.0018	0.001	0.70	0.002	0.0046
Rango de trabajo (mg/L)	0.14-50	0.02-2.00	0.007-0.4	0.008-1.2	2.5-150	0.02-1.0	0.03-8.0

**Fuente:** Elaboración propia con datos experimentales y del Manual de operación del Espectrofotómetro de absorción atómica AA500 PG Instruments (AAS-Analytical Cookbook).

### **Cálculos para determinar las concentraciones de los analitos en los lodos de anodizado.**

El siguiente procedimiento de cálculo se aplica en todos los casos:

Cálculo de la concentración del analito, expresado en mg/L:

$$\frac{mg}{L} \text{ del analito} = \frac{A - b}{m}$$

Donde

A = Absorbancia

b = intersección con el eje de las Y

m = pendiente

Determinación de la concentración del analito en mg/g:

$$A - b = \frac{m}{g} = \frac{m / L d a * D * F}{P}$$

Donde

D = dilución en litros

F = factor de dilución, adimensional

P = peso de la muestra en gramos

Cálculo de la concentración del analito en % de muestra seca:

$$\% \text{ analito, } g / 100 g \text{ muestra seca} = \frac{\text{analito, } mg / g * 100 g}{1000 mg / g}$$

Se presenta como ejemplo, la determinación del Magnesio en la muestra de lodo seco

$$\frac{m}{L}, M = \frac{0.869 - (-0.0017)}{4.4121} = 0.1973 \text{ m /L}$$

$$M, \frac{m}{g} = \frac{0.1973 \text{ m /L} * 0.050 \text{ L} * 100}{0.2504 \text{ g}} = 3.94 \text{ m /g}$$

$$\% M, g/100g \text{ muestra seca} = \frac{3.94 \frac{m}{g} * 100g}{1000m} = 0.394 \text{ g/100g muestra seca}$$

## 5.6 Determinación de la mineralogía por difracción de rayos X.

Esta técnica se aplica para determinar la mineralogía de los residuos de anodizado de aluminio antes de su utilización como materia prima en la síntesis de zeolitas, como para determinar la mineralogía de los productos sintetizados.

### 5.6.1 Fundamento de la técnica

La difracción de rayos X (DRX), por sus siglas en inglés) es una técnica no destructiva que permite la identificación de las estructuras cristalinas principalmente a nivel atómico o molecular fundamentado en la ley de Bragg. Un difractómetro de rayos X básicamente consta de una fuente de radiación  $K\alpha$  monocromática, un portamuestras móvil con ángulo variable,  $2\theta$ , y un contador de radiación X asociado al portamuestras (Figura 5.6).

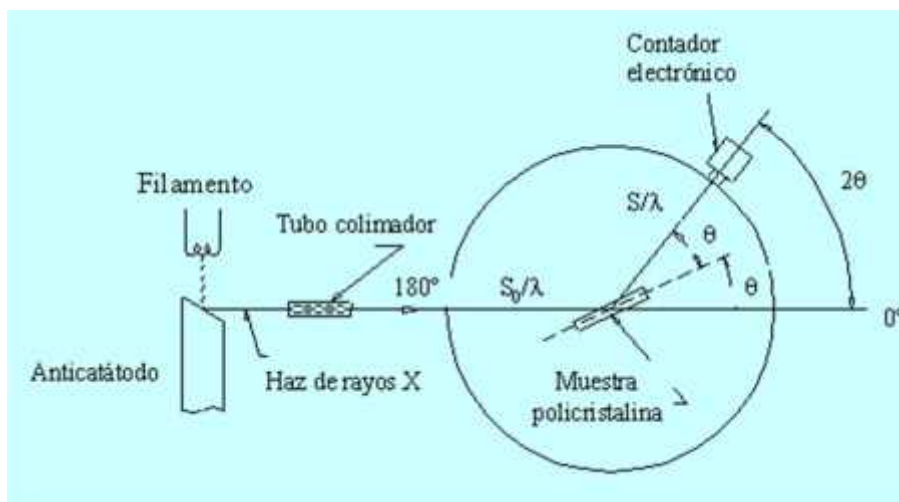


Figura 5.6. Diagrama de las partes esenciales de un equipo de difracción de rayos X ([https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm03/pfcm3\\_4\\_1.html](https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm03/pfcm3_4_1.html)).

La técnica se sustenta en el hecho de que los rayos X son una radiación electromagnética cuya longitud de onda es del orden de las distancias interatómicas en los materiales. Así, cuando un haz de rayos-x incide sobre un material cristalino, la disposición ordenada de los átomos en el mismo actúa a modo de rejilla de difracción produciendo efectos de interferencia constructiva y destructiva, dando lugar a imágenes de difracción que están relacionadas con la ordenación de los átomos en el material. El haz de rayos X incide en la superficie plana de la muestra que es un material cristalino en

forma de polvo de forma que en dicha superficie se encuentran muchos cristales aleatoriamente orientados. Cuando el haz de rayos X incide sobre la superficie de la muestra solamente las familias de planos cristalinos que cumplan la ley de Bragg (el camino recorrido por los haces de rayos-x que interactúan con los diferentes planos de la misma familia recorren diferencias de caminos igual a un número entero de longitudes de onda) producirán una interferencia constructiva y darán lugar a una radiación de salida que podrá medirse en el detector.

Por convención, el ángulo formado entre la radiación incidente y el plano de la muestra se denomina  $\theta$  y, por tanto, el ángulo entre la radiación incidente y la radiación difractada se llama  $2\theta$ . Así, a medida que se hace el barrido en  $2\theta$  de la fuente de rayos-x diferentes familias de planos cristalinos van entrando en condición de difracción y van dando lugar a los diferentes picos que se recogen en el difractograma del material como la intensidad recogida en el detector en función del ángulo  $2\theta$ .

En la ley de Bragg, ( $n\lambda = 2d \sin \theta$ ) “n” es un número entero (1,2, 3...), “ $\lambda$ ” es la longitud de onda del haz de rayos X, “ $\theta$ ” es la mitad del ángulo de difracción  $2\theta$ , y “d” es la distancia interplanar de la familia de planos cristalinos correspondiente en el cristal.

La DRX puede utilizarse para determinar las estructuras cristalinas características usando diversas radiaciones monocromáticas  $I_i$ , o para caracterizar sólidos cristalinos en base a información de los diagramas característicos de cada fase monocristalina, ya que existe una correspondencia entre espectros y fases.

### **5.6.2 Equipo y condiciones de operación del equipo sobre muestras en polvo**

El DRX del Instituto interuniversitario de investigación de reconocimiento molecular y desarrollo tecnológico-IDM es modelo Brucker AXS D8 Advance. Se utilizó la radiación K $\alpha$  de Cu y monocromador secundario (filtro de Níquel) que elimina la radiación K $\beta$  de Cu. La intensidad y voltaje del tubo generador de rayos X se calibró en todas las medidas a 20 mA y 40 kV respectivamente. Los difractogramas se registraron para el intervalo  $2\theta$  entre  $5^\circ$  y  $60^\circ$ , con un paso de  $0.03^\circ 2\theta$  por paso y un tiempo de acumulación de 2 s/paso.



La cristalografía tanto de los residuos de anodizado de aluminio como la de las zeolitas sintetizadas se caracterizaron aplicando esta técnica. Las muestras se pulverizaron y redujeron a un polvo seco fino, utilizando un mortero y un accesorio de vidrio para aplanar la muestra en el portamuestras.

Los valores de las posiciones de los picos obtenidos en los difractogramas se compararon con las posiciones de los materiales recogidos en la tabla “Powder pattern identification table” del manual de “Collection of simulated XRD powder patterns for zeolite” para la identificación del tipo de zeolita obtenido (Treacy y Higgins, 2001).

## **5.7 Determinación de la capacidad de intercambio catiónico**

### **5.7.1 Objetivo**

Determinar la capacidad de intercambio catiónico del amonio y la capacidad de intercambio catiónico de las bases intercambiables presentes en las zeolitas sintetizadas, esto es, Na, K, Mg y Ca.

### **5.7.2 Alcance del método**

El método se aplica en la determinación de la capacidad de intercambio catiónico de las zeolitas sintetizadas a partir de lodos de anodizado de aluminio, provenientes de la planta de tratamiento de los residuos líquidos de los procesos físico-químicos de oxidación anódica del aluminio.

### **5.7.3 Fundamento del método**

El método se fundamenta en la utilización del acetato de amonio a pH 7 y según Cruañas (Cruañas, 1983) es el método adoptado como técnica oficial americana.

La técnica incluye tres etapas principales, a saber: preparación de la muestra de zeolita, saturación de la misma con  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  1N y neutro e intercambio con los cationes bases adsorbidos en la zeolita, como son el  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . Finalmente se determina la concentración de iones  $\text{NH}_4^+$ , siendo el número de iones  $\text{NH}_4^+$  retenidos por la zeolita la medida de su capacidad de intercambio catiónico (Kitsoupoulos, 1999).

La determinación de la concentración de los iones se puede hacer por varios métodos, tales como: (a) conversión de los iones  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NH}_3$  y determinación de la concentración del amoníaco  $\text{NH}_3$  por destilación Kjeldahl (Kitsoupoulos, 1999); (b) mediante espectrofotometría de UV/VIS (Morante, 2004), (c) utilizando el método potenciométrico (Crueñas, 1983).

En el presente trabajo, la concentración de los iones  $\text{NH}_4^+$  se determinó por el procedimiento del reactivo salicilato-nitroprusiato, basado en la reacción de Berthelot (Nkonge y Ballance, 1982) y la concentración de los cationes intercambiados  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  por los iones  $\text{NH}_4^+$ , se determinaron por absorción atómica (5.5).

Finalmente se determina la capacidad de intercambio catiónico del  $\text{NH}_4^+$ , (CIC  $\text{NH}_4^+$ ) y la capacidad de intercambio catiónico de las bases intercambiadas  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (CIC de las bases).

#### **5.7.4 Reactivos**

##### **Reactivos para extraer cationes que integran las zeolitas**

Para preparar el filtrado conteniendo los cationes de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  se utilizó el  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  1N, pH 7, de la BDH Chemicals Ltd Poole, England. El Acetato de Amonio está disponible en forma de cristales blancos y finos o como solución en agua al 50% o al 57.5%.

En el presente caso se procedió a la preparación de 500 ml de 1 N  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , pH 7 de la siguiente forma:

- Pesar 38.54 g de acetato de amonio con precisión 0.01 g.
- Diluir los 38.54 g de acetato de amonio con agua MilliQ y aforar a 500 ml con agua MilliQ.
- Medir el pH el cual debe encontrarse entre 6.8 a 7.0. Si el pH está fuera de este intervalo añadir unas gotas de amoníaco o ácido acético, según el caso y medir nuevamente el pH.

### **Reactivos para extraer el catión amonio $\text{NH}_4^+$**

Para lavar el exceso de amonio se utilizó etanol al 96% y para desorber el catión  $\text{NH}_4^+$  se utilizó el KCl al 10%, sugerido por Morante en la determinación de la CIC de zeolitas de la Costa de Ecuador (Morante, 2014). Este reactivo se preparó en el laboratorio mediante la disolución de 100 g de KCl y su disolución en agua MilliQ y posterior aforo con agua MilliQ a un litro de solución.

### **Reactivos para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico del catión $\text{NH}_4^+$**

Para la preparación de solución stock de las curvas de calibración, se utilizó el cloruro de amonio ( $\text{CH}_4\text{Cl}$ ) de la casa Merck.

Para el procedimiento de colorimetría basado en la reacción de Berthelot se utilizaron los siguientes reactivos (Nkonge y Ballance, 1982):

### **Solución 1, reactivos preparados en agua destilada**

- $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0.20 M (Fosfato dibásico de sodio)
- NaOH 0.20 M (Hidróxido de sodio)
- $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.36 M (tartrato de sodio y potasio tetrahidratado)

## **Solución 2: NaOH 2.5 M**

### **Solución Tampón:**

- Mezcla de las soluciones 1 y 2 en una relación de volumen 1:1 en agua destilada.

### **Reactivo de la solución de salicilato-nitroprusiato:**

- $C_7H_5NaO_3$  (Salicilato de sodio)
- $Na_2[Fe(CN)_5NO]$  (Nitroprusiato de sodio).

### **Solución de salicilato-nitroprusiato:**

El reactivo se preparó disolviendo Salicilato de sodio (20.0 g) y Nitroprusiato de sodio (30.0 mg) en agua destilada desionizada y aforando la mezcla a 100 ml. En la práctica para cada corrida de ensayos se utilizó un volumen menor de solución, por lo tanto los pesos de cada reactivo se tomaron de manera proporcional al volumen utilizado. De esta manera se tuvo solución de salicilato-nitroprusiato fresca para cada corrida de ensayos.

### **Solución de hipoclorito de sodio comercial**

La solución, conteniendo adecuada proporción de cloro disponible, se preparó en el momento de realizar cada corrida de ensayos diluyendo el hipoclorito de sodio comercial en agua destilada. Para determinar cloro disponible se aplicó la norma técnica NTE INEN 1565:2013.

## **5.7.5 Equipo**

Para la medición de la absorbancia, tanto de las soluciones estándar de nitrógeno como de las muestras se utilizó el espectrofotómetro modelo Spectronic.

### **5.7.6 Procedimiento**

#### **Obtención del filtrado para determinar la concentración de los cationes intercambiable.**

Se procedió en secuencia de los siguientes pasos:

- Pulverizar la zeolita seca en un mortero hasta obtener material de un mismo tamaño de partícula mediante tamizado a través de malla de 45  $\mu\text{m}$ .
- Pesar con precisión 250 mg de zeolita de granulometría <45  $\mu\text{m}$ . y colocar la muestra en un beaker de 50 ml.
- Añadir a la muestra 20 ml de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1N a pH 7, y mezclar el reactivo con el sólido con espátula de vidrio en forma circular, evitando que el sólido se esparza en las paredes. Mezclar la muestra con el reactivo durante 4 horas utilizando el agitador magnético.
- Filtrar con papel filtro
- El filtrado llevar a 25 ml con acetato de amonio. Este filtrado constituye el stock de muestra para determinar la concentración de cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .

#### **Preparación de estándares y curvas de calibración**

En la preparación de estándares, curvas de calibración y cálculos para la determinación de la concentración de los cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en las zeolitas sintetizadas, se aplicó todas las técnicas detalladas en el numeral 5.5, ajustando el espectrofotómetro de absorción atómica con llama a las mismas condiciones de operación detalladas para la determinación de la concentración de cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .

## **Determinación de la composición química de las zeolitas por microscopía electrónica de barrido**

Con el fin de comparar los resultados obtenidos de concentración de cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , determinada por Absorción Atómica, con datos obtenidos por escaneado electrónico de barrido, equipo de energía dispersiva (SEM-EDS), se procedió a someter la muestra seca de zeolita pulverizada (granulometría  $<45 \mu\text{m}$ ) a los mismos procedimientos detallados en el numeral 5.4.

### **Obtención del filtrado para determinar la concentración del catión amonio**

Se lava el residuo sobre el papel filtro con etanol al 96% a fin de eliminar el exceso de  $\text{NH}_4\text{OAc}$ .

Para desorber el catión de amonio  $\text{NH}_4^+$ , adsorbido en el residuo sobre el papel filtro, se trató dicho residuo con 20 ml de KCl al 10%, obteniéndose el filtrado. Se aforó el filtrado a 25 ml con KCl al 10%. Este filtrado constituyó el stock de muestra que se utilizó para determinar la concentración del catión amonio.

### **Curvas de calibración para el nitrógeno**

En primer lugar, se procedió a la preparación de 100 ml de solución estándar N, 1000 mg/L. Para ello, se pesaron 381.89 mg de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y se disolvieron en agua MilliQ. Finalmente se aforó la solución a 100 ml con agua MilliQ. A partir de esta solución stock se prepararon soluciones estándar de 8 mg/L, N; 12 mg/L, N; 16 mg/L, N, y 20 mg/L, N, tomando alícuotas de 40  $\mu\text{L}$ , 60  $\mu\text{L}$ , 80  $\mu\text{L}$  y, 100  $\mu\text{L}$ , respectivamente y, llevando cada alícuota a un volumen de 5 mL.

Se pipeteó un volumen de 250  $\mu\text{L}$  de cada estándar a partir de las soluciones contenidas en viales de 5 mL, a tubos Falcon y se agregó 750  $\mu\text{L}$  de solución tampón, más 0.2 ml del reactivo salicilato-nitroprusiato. Se procedió a mezclar el conjunto por agitación magnética en agitador vortex.

El siguiente paso fue el calentamiento de la mezcla en Baño de agua durante 15 minutos a 40°C. Seguido por la adición de 100 µL de hipoclorito, la mezcla del conjunto con la solución de hipoclorito se agitó magnéticamente en el equipo Vortex.

El blanco se preparó pipeteando 250 µL de agua MilliQ en tubos Falcon y se agregó 750 µL de solución tampón, más 0.2 mL del reactivo salicilato-nitroprusiato. Se procedió a mezclar el conjunto por agitación magnética en agitador vortex. Los pasos de calentamiento y adición de hipoclorito procedieron de la misma forma como para los estándares.

Las disoluciones preparadas correspondientes tanto a los estándares como al blanco se vertieron en una celda de metacrilato y se procedió a medir la absorbancia a 660 nm en el espectrofotómetro. La información fue registrada y procesada.

#### **Determinación de la concentración de catión amonio intercambiado en las zeolitas sintetizadas.**

Se sintetizaron cinco zeolitas, cada una con su replicado. Se prepararon 4 replicados de cada muestra para los análisis de colorimetría, totalizando 48 filtrados, aforados a 25 ml con KCl al 10%.

De cada muestra de filtrado de zeolita se pipeteó un volumen de 250 µL que se introdujo en un tubo Falcon al que se agregó 750 µL de solución tampón, más 0.2 mL del reactivo salicilato-nitroprusiato. Se procedió a mezclar el conjunto por agitación magnética en agitador vortex.

A continuación, se calentó cada una de las mezclas en baño de agua durante 15 minutos a 40°C, seguido de la adición de 100 µL de hipoclorito. La mezcla completa se agitó magnéticamente.

Finalmente se vertió con cuidado las muestras de zeolitas, sometidas a todo el proceso descrito a la celda de metacrilato y se procedió a medir la absorbancia a 660 nm en el espectrofotómetro. La información fue registrada y procesada.

## Cálculo de la capacidad de intercambio catiónico de los cationes intercambiables

La capacidad de intercambio catiónico de los cationes intercambiables viene dada por la ecuación siguiente:

$$CIC_{Base} = \frac{c * e * f}{M}$$

Donde:

- $CIC_{base}$ : capacidad de intercambio catiónico de cada catión en particular, en meq catión/100 g de zeolita.
- $c$ : concentración del catión, g/100 g de zeolita, obtenida a partir de los análisis por absorción atómica.
- $e$ : número de equivalentes del catión por cada mol del catión, eq/mol.
- $M$ : Peso atómico del catión, g/mol.
- $f$ : factor dimensional, 1000 meq/eq.

El análisis dimensional de todos los parámetros que integran esta ecuación es el siguiente, de esta forma al introducir los valores numéricos ya no es necesario escribir cada vez las dimensiones de los mismos:

$$CIC_{Bases} = \frac{\frac{g}{100 g} * \frac{eq}{mol} * \frac{10^3 meq}{eq}}{\frac{g}{mol}} = \frac{Cation, meq}{100g_{zeolita}}$$

Ejemplo de cálculo con los resultados de la zeolita de códigos 1A1, 1A2, 1B1 y 1B2 para el catión  $Mg^{2+}$ :

$c$ : 0.06 g/100 g

$e$ : 2 equiv/mol



f:  $10^3$  meq/eq

M:  $Mg^{2+}$ : 24.305

Reemplazando:

$$C_{C_M} = \frac{0.06 * 2 * 1000}{24.30} = 4.94 \text{ m} / 100 \text{ g}$$

El mismo procedimiento de cálculo se aplica para los demás cationes. La capacidad de intercambio catiónico total de las bases es el sumatorio de las capacidades de intercambio catiónico de cada catión:

$$C_{ti} = \sum_1^n CIC(N^+) + CIC(K^+) + CIC(C^{2+}) + CIC(M^{2+})$$

Donde:

CIC total = capacidad catiónica intercambiable total (meq/100 gramos de zeolita).

### **Cálculo de la capacidad de intercambio catiónico del amonio**

A partir de la recta de calibrado para la determinación de la concentración de amonio se obtuvo la concentración de amonio en cada una de las muestras ensayadas, a continuación, se presenta un ejemplo completo de cálculo:

$$N, \text{ m} / \text{ l} = \frac{A - E}{m} = \frac{0.249 - 0.0088}{0.0263} = 9.133 \text{ m} , N / \text{ l}$$

$$N, \text{ mg} / \text{ g} = \frac{N, \text{ mg} / \text{ l} * D * f}{P}$$

$$N, \text{ m} / \text{ g} = \frac{9.133 \text{ m} , \frac{N}{\text{ l}} * 0.025 \text{ l} * 50}{0.2548 \text{ g}} = 44.805 \text{ m} , N / \text{ g}$$

$$N, \text{ g} / 100 \text{ g} = 44.805 \text{ m} , N / \text{ g} * 1 \text{ g} / 10^3 \text{ m} * 100 \text{ g} = 4.4805 \text{ g} , N / 100 \text{ g}$$

$$\%NH_4, g/100g = \frac{4.4805g * \frac{N}{100g} * \frac{18.0385g}{m}}{\frac{14g}{m}} = 5.773g, NH_4/100g$$

$$C, NH_4 = \frac{5.773g, NH_4/100g * 1 e / m * 10^3 m / e}{18.0385g/m} = 320.04m, NH_4/100g$$

Para el resto de muestras se aplicó igual procedimiento de cálculo.

### 5.8 Diseños experimentales de síntesis

Los lodos de anodizado de aluminio tienen elevada concentración de aluminio, pero el silicio está en mínima concentración, lo que hace indispensable el enriquecimiento de los residuos con una fuente externa de silicio. En la primera fase se utilizó el silicato de sodio grado analítico, para tener certeza en la validación de la hipótesis de que es factible utilizar los residuos de anodizado de aluminio para la síntesis de zeolitas. Una vez probada la hipótesis, se decidió sintetizar la zeolita LTA por razones de mercado de este producto y utilizando un agente de enriquecimiento más económico, pues el costo del silicato de sodio grado comercial (densidad 1.39 g/mL) es de \$59.22 USD por litro o \$42.60/kg (Merck), en tanto que el costo del silicato de sodio grado comercial es de \$1.10-2.10/kg o aún más económico si la compra es a gran escala, lo cual haría más viable el proyecto en término de costos.

El procedimiento general aplicado para la síntesis de los dos tipos de zeolitas se desarrolló sobre la base de los procesos y operaciones unitarias secuenciales del método de hidrólisis siguiente: Formación del gel, envejecimiento, cristalización, filtración, lavado y secado. Las particularidades de cada procedimiento se desarrollan en los párrafos siguientes.

Bajo esta consideración, primero se resume el procedimiento de síntesis aplicado para el caso de la zeolita NaP1 y luego se pasa a describir el procedimiento de síntesis de la zeolita LTA.

## **A. Zeolita GIS NaP1**

### **A.1 Materiales y reactivos**

- Muestras de lodo proveniente de la planta de tratamiento de los efluentes de la oxidación anódica del aluminio de una industria de Ecuador.
- Solución de silicato de sodio analítica, especificación acidez  $\text{Na}_2\text{O}$  7.5 – 8.5%, acidez  $\text{SiO}_2$  25.5 – 28.5%, densidad 1.296 – 1.396 g/ml, carbonato como  $\text{CO}_2$  pasa la prueba, hierro (Fe) 0.005, metales pesados como plomo (Pb) 0.005 y composición química de 27%  $\text{SiO}_2$ , 8%  $\text{Na}_2\text{O}$  y 65%  $\text{H}_2\text{O}$
- Dosis de 2 ml/g de lodo, de soluciones 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M 2.5 M y 3.0 M, preparadas con agua destilada y pellets de NaOH grado analítico, CAS No. [1310-73-2], fecha de expiro noviembre del 2021.

Así la variable independiente a ser estudiada es el efecto de la concentración del agente de mineralización, NaOH en la síntesis.

### **A.2 Procedimiento de síntesis**

Se ha propuesto que la activación alcalina del aluminio y del silicio sigue la ruta de tres procesos unitarios: hidrólisis (disolución), condensación (reorganización) y gelación (Glukhowsky, 1959, en Rodríguez 2006). Estos procesos se condensan en uno solo, que se le conoce en general como fusión alcalina, en el que se rompen o despolimerizan las estructuras cristalinas y/o amorfas de los lodos de anodizado para liberar los contenidos de aluminio, silicio y cationes, para luego reagruparse en la estructura de la zeolita.

La Tabla 5.3 presenta el diseño experimental, que incluye proporciones de los componentes del gel de síntesis, temperatura y tiempo de reacción y condiciones de

lavado del exceso del agente de mineralización. Los principales pasos en el procedimiento de síntesis aplicado son:

Se prepararon varias soluciones de NaOH en concentraciones de 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M, 2.5 M y 3.0 M.

Una muestra de 20 gramos de lodo de aluminio húmedo se trasvasó a un recipiente de teflón, provisto de tapa hermética.

Se vertieron 40 ml de solución de hidróxido de sodio en el recipiente (2 mL/g de lodo), que contiene la muestra de lodo de aluminio anodizado y con la ayuda de una espátula de acero se agitó manualmente el conjunto, mezclando el álcali con la muestra de lodo. La agitación manual se mantuvo hasta obtener una suspensión.

Se agregó sobre la suspensión de lodo, el silicato de sodio, grado analítico, procediendo de inmediato y con la ayuda de la espátula de acero a la mezcla de los componentes. Finalmente se tapa herméticamente el vaso de teflón con su contenido.

El vaso de teflón conteniendo el gel de lodo de aluminio anodizado, álcali y silicato de sodio se ubicó en la estufa a 100°C y se mantuvo en estas condiciones por 48 horas. El proceso es hidrotermal a presión autógena.

Luego de este tiempo, se extrajo el vaso de teflón y se midió el pH en el sobrenadante. Se procedió a drenar el sobrenadante y a lavar el sólido con agua destilada por centrifugación a 5000 rpm. Esta operación se repite hasta lograr un pH constante. Finalmente, el sólido se secó en la estufa a 100°C por 3 horas, obteniéndose un polvo fino, listo para ser utilizado en los análisis de microscopía electrónica de barrido y DRX.

**Tabla 5.3**  
**Diseño experimental par la síntesis de Zeolita GIS NaP1**

Item	Código de muestras					
	Z0.5M	Z1.0M	Z1.5M	Z2.0M	Z2.5M	Z3.0M
Sol. NaOH, Molaridad	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
HRI <sup>1</sup> , %w/w	68.64±1.26	68.64±1.26	68.64±1.26	68.64±1.26	68.64±1.26	68.64±1.26
(NaOH : RIH, mL : g) <sup>2</sup>	2.0 : 1.0	2.0 : 1.0	2.0 : 1.0	2.0 : 1.0	2.0 : 1.0	2.0 : 1.0
(RIH : SSGA, g : mL) <sup>3</sup>	1.0 : 2.0	1.0 : 2.0	1.0 : 2.0	1.0 : 2.0	1.0 : 2.0	1.0 : 2.0
(Tr, °C) <sup>4</sup>	100	100	100	100	100	100
(tr, hr) <sup>5</sup>	48	48	48	48	48	48
Centrifugación, rpm	4400	4400	4400	4400	4400	4400
Enjuague, mL/enjuague	60	60	60	60	60	60
(Ts, °C) <sup>6</sup>	100	100	100	100	100	100
(ts, hr) <sup>7</sup>	3	3	3	3	3	3
Calidad agua de lavado, DI <sup>8</sup>	DI	DI	DI	DI	DI	DI

HRI<sup>1</sup>, humedad del residuo industrial de anodizado de aluminio, % w/w

(NaOH : RIH, mL : g)<sup>2</sup>, relación volumen a peso de la solución de hidróxido de sodio al residuo húmedo de anodizado de aluminio

(RIH : SSGA, g : mL)<sup>3</sup>, relación peso a volumen del residuo industrial húmedo de anodizado al silicato de sodio grado analítico.

(Tr, °C)<sup>4</sup>, temperatura de reacción.

(tr, hr)<sup>5</sup>, tiempo de reacción.

(Ts, °C)<sup>6</sup>, temperatura de secado (cristalización)

(ts, hr)<sup>7</sup>, tiempo de secado (cristalización)

DI<sup>8</sup>, agua destilada.

**Tabla 5.4**  
**Diseño experimental par la síntesis de Zeolita LTA**

Item	Código de muestras									
	1A	1B	2A	2B	3A	3B	4A	4B	5A	5B
Sol. 1,5 M NaOH, mL	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
HRI <sup>1</sup> , % w/w	68.64±1.26	68.64±1.26	68.64±1.26	68.64±1.26	68.64±1.26	68.64±1.26	68.64±1.26	68.64±1.26	68.64±1.26	68.64±1.26
HSSC <sup>2</sup> , % w/w	48.0	48.0	48.0	48.0	48.0	48.0	48.0	48.0	48.0	48.0
(RIH : SSCH, g : g) <sup>3</sup>	2.6 : 1.0	2.6 : 1.0	2.6 : 1.0	2.6 : 1.0	--	--	3.8 : 1.0	3.8 : 1.0	3.8 : 1.0	3.8 : 1.0
(RIS : SSCH, g : g) <sup>4</sup>	--	--	--	--	2.6:1.0	2.6:1.0	--	--	--	--
(Tr, °C) <sup>5</sup>	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
(tr, hr) <sup>6</sup>	4	4	8	8	4	4	4	4	8	8
Centrifugación, rpm	4400	4400	4400	4400	4400	4400	4400	4400	4400	4400
Enjuague, mL/enjuague	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
(Ts, °C) <sup>7</sup>	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
(ts, hr) <sup>8</sup>	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

HRI<sup>1</sup>, humedad del residuo industrial de anodizado de aluminio, % w/w

HSSC<sup>2</sup>, humedad del silicato de sodio comercial, % w/w

(RIH : SSCH, g/g)<sup>3</sup>, relación en peso del residuo industrial de anodizado, húmedo al silicato de sodio comercial, húmedo.

(RIS: SSCH, g/g)<sup>4</sup>, relación en peso del residuo industrial de anodizado, deshidratado al silicato de sodio comercial, húmedo.

(Tr, °C)<sup>5</sup>, temperatura de reacción.

(tr, hr)<sup>6</sup>, tiempo de reacción.

(Ts, °C)<sup>7</sup>, temperatura de secado de la zeolita (cristalización)

(ts, hr)<sup>8</sup>, tiempo de secado de la zeolita (cristalización).

-----, No aplica.

## **B. Síntesis de la zeolita LTA**

### **B.1 Caracterización del silicato de sodio comercial**

#### **Humedad**

La humedad del silicato de sodio comercial se determinó siguiendo el mismo procedimiento detallado en el numeral 5.3

#### **Cationes sodio, aluminio y silicio.**

La concentración de sodio, aluminio y silicio en el silicato de sodio comercial, utilizado en la segunda fase de la investigación, se realizó por microscopía electrónica de barrido, cuyo procedimiento se indica en el numeral 5.4.

### **B.2 Materiales y reactivos**

- Muestras de lodo proveniente de la planta de tratamiento de los efluentes de la oxidación anódica del aluminio de una industria de Ecuador.
- Silicato de sodio comercial en polvo
- Solución 1.5M NaOH

Así la variable independiente a ser estudiada es el efecto de la proporción en peso de lodo de anodizado de aluminio a silicato de sodio comercial y el efecto de introducir en el gel de síntesis lodos de anodizado de aluminio, pero deshidratado. La deshidratación del lodo residual se realiza siguiendo el procedimiento detallado en el numeral 5.3.

### **B.3 Reactor y procesos unitarios de síntesis**

Se preparó el reactor con los elementos siguientes: Dos balones de vidrio pírex, acoplados a un sistema de refrigeración con entrada y salida de agua fresca, a fin de mantener la temperatura constante. La instalación de dos balones de pírex permite el tratamiento de la primera muestra de gel y su correspondiente réplica, garantizando las

mismas condiciones de tratamiento. Así el gel 1A y 1B se tratan en la primera secuencia y, así sucesivamente.

Se instaló un baño de agua sobre una plataforma de un sistema de calentamiento con termostato. Se reguló el termostato a una temperatura constante de 85°C. Se acopló al baño un termómetro para verificar el momento en que el sistema de calentamiento alcance la temperatura deseada y monitorear constantemente la temperatura. El proceso es hidrotermal a presión atmosférica.

Se trasvasa el lodo húmedo de anodizado, la solución de hidróxido de sodio y el polvo de silicato de sodio húmedo en un vaso de precipitado. Con la ayuda de una espátula de vidrio se mezclan los componentes hasta lograr un material homogéneo gelatinoso (Figura 5.7). Con esta operación de mezclado y agitación manual se ha iniciado el proceso de mineralización, permitiendo que los óxidos de aluminio, silicio y cationes, presentes en el lodo se disuelvan y pasen a la solución alcalina.



*Figura 5.7. Mezcla gelatinosa obtenida luego de combinar los reactantes*

El diseño experimental de síntesis de la zeolita LTA se detalla en la tabla 5.4. La Figura 5.8 evidencia el gel de síntesis de las muestras 1A y 1B al momento de poner a operar el sistema de calentamiento, que permite completar la hidrólisis y mineralización de los precursores.





*Figura 5.8. Balones pírrex parte del reactor conteniendo el gel de síntesis de la zeolita LTA*

Se trasvasa el material gelatinoso al reactor y se inicia el calentamiento a las condiciones de temperatura constante y tiempo de reacción variable. En esta etapa se completa la mineralización y envejecimiento

El proceso de hidrólisis alcalina se realiza sin adición extra de agua, únicamente con la humedad existente tanto en el lodo de anodizado, como en la solución de hidróxido de sodio y en el silicato de sodio comercial.

Una vez cumplido el tiempo de reacción se desacoplan los reactores y se vierte el contenido en vasos de precipitación para permitir la separación por gravedad del sólido y del sobrenadante, en el cual se mide el pH.

La zeolita resultante se lava varias veces con agua destilada para eliminar el exceso de sosa y reducir la reactividad del sistema. La mezcla se vierte en tubos Falcon y se somete a centrifugación para separar el sólido del líquido. El tiempo de centrifugación en cada operación de lavado fue de 1 hora a 4400 rpm. La Figura 5.9 evidencia el sobrenadante obtenido luego de la operación de centrifugación con agua destilada. En la parte inferior del recipiente se observa los productos 1A y 1B luego del lavado y antes del secado.



Figura 5.9. Sobrenadante y zeolita luego del centrifugado con agua destilada.

Se midió y registró el pH del sobrenadante (líquido madre) inicial y de los lavados de las zeolitas con agua destilada. Se realizaron tres lavados de las zeolitas sintetizadas, para disminuir la reactividad del producto, debido a la presencia de sosa residual.

Luego de lavar la zeolita y separarla del licor madre, se somete el sólido húmedo al secado a 40 °C durante 10 horas, verificando regularmente el peso hasta lograr un peso constante. De esta manera la zeolita está lista para proceder con todos los análisis planificados (Figura 5.10)



Figura 5.10. Zeolitas luego del secado (cristalización)

## **5.9 Vacíos en información**

Se ha tomado en cuenta información general encontrada en la revisión bibliográfica relacionada con el proceso de síntesis utilizando residuos industriales, tales como cenizas de los procesos de combustión del carbón, lodos del tratamiento del agua cruda para obtener agua potable, residuos de los procesos de flotación que se descargan en las relaveras de la explotación minera, residuos incinerados de la industria textil, residuos de polvo de vidrio de la industria del vidrio, residuos de la industria cerámica, catalizadores agotados de las unidades FCC del craqueo catalítico de la refinación del petróleo, residuos de la explotación de canteras. También se ha tomado nota de la información revisada inherente a la síntesis de zeolitas utilizando reactivos puros. En el presente trabajo se han establecido procesos y condiciones específicas con el material utilizado como materia prima, lo cual obedece al hecho de que no se encontró en la literatura técnica información específica relacionada a la síntesis de zeolitas utilizando, como parte del gel, el lodo resultante del tratamiento físico químico de los efluentes de los procesos y operaciones unitarias del anodizado de aluminio de piezas arquitectónicas.

# Capítulo 6

## Resultados y discusión

### 6.1 Caracterización fisicoquímica de los lodos de anodizado de aluminio

#### 6.1.1 Contenido de humedad y pH

El grado de humedad se ha obtenido siguiendo el procedimiento descrito en el numeral 5.3 del capítulo 5.

El contenido promedio de humedad de 28 muestras de lodos de anodizado de aluminio es de 68.64% w/w. La desviación estándar menor a 1 refleja un bajo grado de dispersión de los valores de contenido de humedad registrados (Tabla 6.1).

*Tabla 6.1*  
*Contenido de humedad en lodos de anodizado de aluminio*

Estadística	Resultado
%H, Media de lodos de anodizado	68.64
%H, Desviación estándar	0.87
%DER <sup>1</sup>	1.26
DER	68.64±1.26%

<sup>1</sup>Desviación estándar relativa (propagación de los datos con respecto a la media, expresada en porcentaje)

El pH de los residuos industriales del pasivado del aluminio se ha obtenido siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 5, numeral 5.3.

De conformidad con los criterios de acidez o alcalinidad presentados en la tabla 6.2, se colige que el lodo industrial resultante del tratamiento fisicoquímico de los baños agotados de la oxidación anódica electrolítica del aluminio es ligeramente alcalino (Tabla 6.3). Esta característica favorece su utilización como materia prima en la síntesis de zeolitas, toda vez que la síntesis se realiza en medio alcalino.

*Tabla 6.2*  
*Criterios de acidez o alcalinidad*

Clasificación	pH	Resultados
Fuertemente ácido	<5.0	
Moderadamente ácido	5.1-6.5	
Neutro	6.6-7.3	
Medianamente alcalino	7.4-8.5	Los lodos de anodizado de aluminio se ubican en este rango de pH (Tabla 6.3).
Fuertemente alcalino	>8.5	

Referencia: Norma oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000

*Tabla 6.3*  
*El pH del lodo de anodizado de aluminio*

Item	Substrato seco en suspensión en agua MilliQ	Substrato seco en suspensión en solución 0,01M CaCl <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O	Substrato seco en suspensión en solución KCl 1M
	pH	pH	pH
pH, media (n=5)	8.3	8.2	7.7

### 6.1.2 Composición química

#### A. Microanálisis por Dispersión de energías de rayos-X (EDS) y Morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido opera en conjunción con la técnica de microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés). Con la técnica SEM se realiza el bombardeo con un haz de electrones en la superficie de la muestra y el sistema EDS detecta los fotones de rayos X característicos emitidos por la muestra permitiendo obtener espectros conformados por picos característicos cuyo análisis con el software del microscopio conduce a resultados cualitativos y cuantitativos

de la composición elemental del material investigado. Los espectros grafican en ordenadas la intensidad de rayos X emitidos por la muestra y procesados por el detector y en abscisas la energía de los fotones recogidos que se pueden hacer corresponder a los niveles electrónicos de los elementos identificados. El número de cuentas, de una energía determinada, recibidas y procesadas por el detector (espectrómetro) es proporcional a cada elemento en la muestra (Figuras 6.2 y 6.4). En cuanto al voltaje de aceleración de los electrones del haz incidente, el valor normalmente utilizado es el de 20 kV, que permite detectar picos de hasta 18 keV, amplitud que permite la identificación y caracterización de todos los elementos presentes en nuestras muestras.

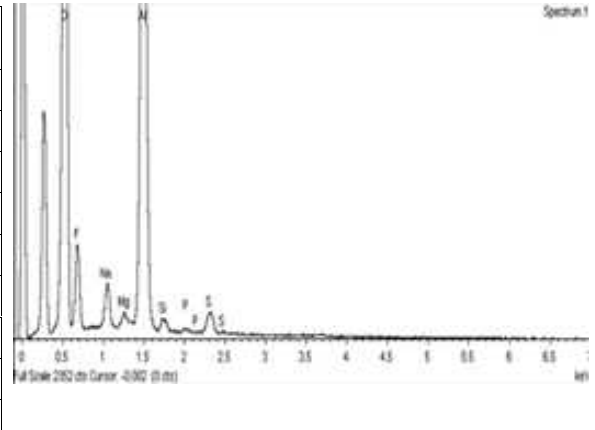
Se usa espectrometría por dispersión de energías de rayos X (EDS) para un análisis químico semicuantitativo de la muestra. Dentro de este contexto se mantuvo fijo el voltaje del haz de electrones en 20V, y se analizaron 8 áreas diferentes de la muestra. Los espectros de EDS característicos de los elementos identificados fueron tratados con el software del equipo SEM y se obtuvo la composición elemental del material.

En los espectros de EDS (Figuras 6.1 y 6.3) se identifica la presencia de aluminio (línea K, 1.5 keV). La señal captada por el detector varía con la concentración relativa de los elementos identificados, así como con su distribución espacial. El espectro revela además la existencia de metales de interés, como son Na, Mg y Si (también líneas k). Las tablas 6.4 y 6.5 revelan que el material tiene en su composición elevados niveles de aluminio (38.9%; 40.42%) pero es pobre en contenido de silicio (0.93%; 0.74%). También está integrado por mínimas cantidades de sodio y magnesio (tabla 6.6).

La técnica SEM en cambio proporciona información referida a la morfología del material investigado. Las micrografías SEM del lodo de anodizado de aluminio, evidencian que el material no presenta partículas con formas externas definidas (Figuras 6.2 y 6.4).

Tabla 6.4  
Análisis EDS<sup>1</sup> realizado en el área de la foto de la  
Figura 6.2.

Elemento	Peso %	Atómico %	Compuesto %	Formula
F K	13.69	14.53	0	
Na K	2.42	2.13	3.27	Na <sub>2</sub> O
Mg K	0.49	0.41	0.82	MgO
Al K	38.9	29.07	73.49	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	0.93	0.67	1.99	SiO <sub>2</sub>
P K	0.35	0.23	0.8	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
S K	2.38	1.5	5.94	SO <sub>3</sub>
O	40.84	51.47		
Total	100.00			



<sup>1</sup>Por sus siglas en inglés, energy dispersive X-ray spectroscopy.

Figura 6.1. Espectro EDS de la muestra de lodo

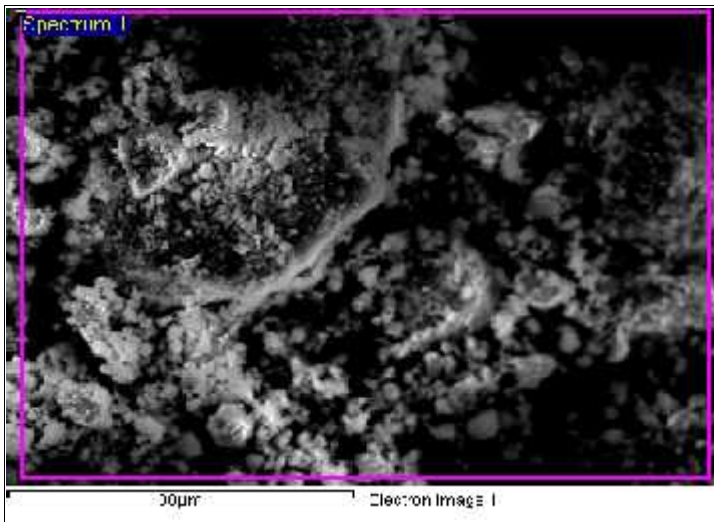


Figura 6.2. Micrografía SEM de la muestra de lodo.

Tabla 6.5  
Análisis EDS realizado en el área de la foto de la figura 6.4.

Elemento	Peso %	Atómico %	Compuesto %	Formula
F K	8.81	9.38	0.00	
Na K	2.10	1.85	2.83	Na <sub>2</sub> O
Mg K	0.46	0.39	0.77	MgO
Al K	40.42	30.30	76.37	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	0.74	0.54	1.59	SiO <sub>2</sub>
P K	0.60	0.39	1.38	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
S K	3.30	2.08	8.25	SO <sub>3</sub>
O	43.56	55.07		
Total	100.00			

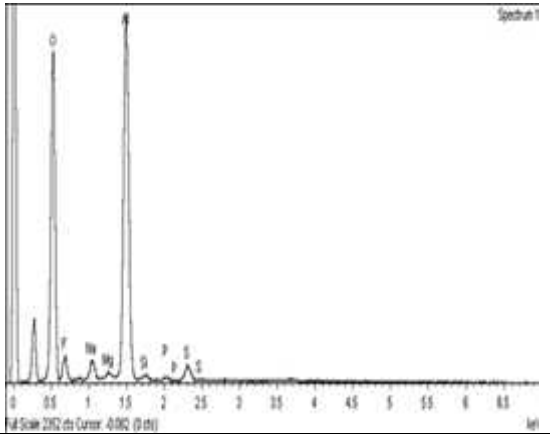


Figura 6.3. Espectro EDS de la muestra de lodo.

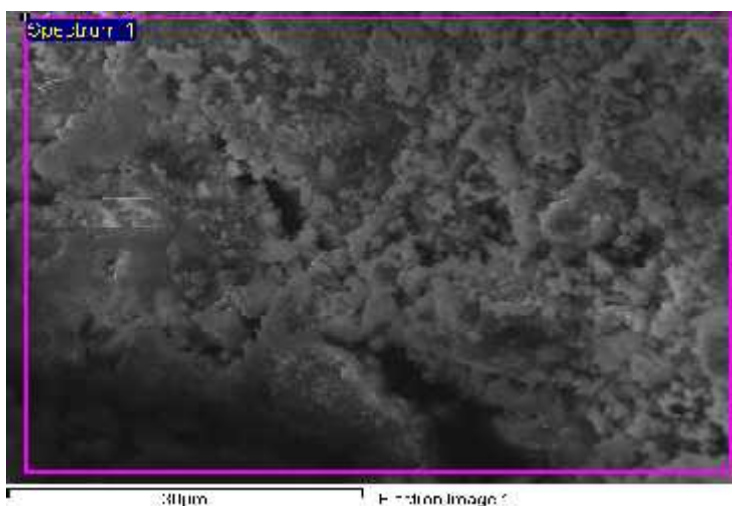


Figura 6.4. Micrografía SEM de la muestra de lodo

En la Tabla 6.6 aparecen los datos del análisis de la muestra de lodos de anodizado llevados a cabo en diferentes puntos de la muestra. La desviación estándar de los datos de concentración de elementos en la muestra es menor que la unidad, excepto para el caso del flúor, que es ligeramente mayor a la unidad (1.42), lo cual sugiere pensar que las muestras se han preparado de tal manera que se ha logrado un material homogéneo.

La relación molar media Si/Al es 0.02, valor que no permitiría sintetizar el producto deseado. El sodio se encuentra en mayor concentración que el silicio, de tal forma que la relación molar media Na/Si es 3.48 y la a relación molar media Na/Al es 0.07 (Tabla 6.6). El sodio se encuentra en una proporción significativamente mayor con



respecto a los cationes Mg y Ca, como se desprende de su elevada relación molar Na/(Mg+Ca) (Tabla 6.6).

*Tabla 6.6*  
*Análisis semicuantitativo EDS (n=8) de la muestra de los lodos de anodizado (% w/w) tomados en diferentes puntos de la misma muestra.*

Elemento	Sitio 1 (%)	Sitio 2 (%)	Sitio 3 (%)	Sitio 4 (%)	Sitio 5 (%)	Sitio 6 (%)	Sitio 7 (%)	Sitio 8 (%)	<sup>1</sup> (%)	s <sup>2</sup>
F	13.7	10.27	10.14	11.59	8.81	11.26	11.31	11.55	11.08	1.42
Na	2.42	2.31	2.52	3.18	2.10	2.51	2.22	2.37	2.45	0.33
Mg	0.49	0.51	0.53	0.48	0.46	0.56	0.57	0.48	0.51	0.04
Al	38.9	39.86	39.45	38.16	40.42	38.99	40.18	39.63	39.45	0.74
Si	0.93	0.91	0.85	0.81	0.74	1.02	0.77	0.92	0.87	0.09
P	0.35	0.42	0.42	0.42	0.60	0.42	0.33	0.49	0.43	0.08
S	2.38	3.02	2.98	3.16	3.30	2.75	2.57	2.6	2.85	0.32
Ca			0.59	0.46		0.53			0.53	0.07
O	40.80	42.70	42.52	41.74	43.56	41.96	42.04	41.96	42.16	0.79
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
(Si/Al) <sup>3</sup>	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.00
(Na/Al) <sup>4</sup>	0.07	0.07	0.07	0.10	0.06	0.08	0.06	0.07	0.07	0.01
(Na/Si) <sup>5</sup>	3.18	3.10	3.62	4.80	3.47	3.01	3.52	3.15	3.48	0.58
(Na/(Ca+Mg)) <sup>6</sup>	5.22	4.79	3.00	4.43	4.83	3.01	4.12	5.22	4.33	0.89

<sup>1</sup>Concentración promedia, %

<sup>2</sup>Desviación estándar

<sup>3</sup>Relación molar

<sup>4</sup>Relación molar

<sup>5</sup>Relación molar

<sup>6</sup>Relación molar

La composición elemental del material, en cuanto a los elementos aluminio y silicio, conduce a pensar que para convertirlo en materia prima para la síntesis de zeolitas es necesario enriquecerlo con una fuente de silicio. La presencia de metales alcalinos y alcalinotérreos en el material residual es favorable para que se realice el intercambio catiónico, que es la capacidad que tienen las zeolitas sintetizadas para retener y liberar iones positivos.

De estos resultados se desprende que los lodos de anodizado de aluminio son muy valiosos por su contenido en aluminio. El resultado de la presente investigación es

coherente con el reportado por Patel (Patel, 2008) en lodos de anodizado de la fábrica FINEX de New Zealand, con 35,20%.

## B. Análisis cuantitativo por absorción atómica con llama (AAS)

La valoración cualitativa y cuantitativa de los lodos de anodizado de aluminio es de extrema importancia, para tener la certeza de que tiene suficiente cantidad de aluminio que justifique su utilización como materia prima para la síntesis de zeolitas. Por esta razón se procede a determinar su composición química también por la técnica de absorción atómica con llama (AAS).

Tabla 6.7

Concentración de magnesio en muestras de lodos de anodizado, por AAS ( $Mg, \lambda = 285.19$ )

Muestra (n)	lodo seco, g	Dilución 1, (mL)	F <sup>1</sup>	Abs 1, (nm)	Abs 2, (nm)	Abs 3, (nm)	Abs media, (nm)	%Mg, (g/100g)	Media %Mg, (g/100g)
n1	0.2504	50	100	0.865	0.861	0.880	0.869	0.394	0.352
n2	0.2508	50	100	0.733	0.730	0.740	0.734	0.333	
n3	0.2501	50	100	0.731	0.725	0.724	0.727	0.330	
n4	0.2508	50	100	0.772	0.776	0.776	0.775	0.351	

<sup>1</sup>Factor de dilución

La concentración de magnesio determinada por microanálisis EDS es mayor que el valor calculado por AAS.

Tabla 6.8

Concentración de calcio en muestras de lodos de anodizado, por AAS ( $Ca, \lambda = 422.71$  nm)

Muestra (n)	Lodo seco (g)	Dilución 1, (mL)	F	Abs, media (nm)	%Ca, (g/100g)	Media %Ca, (g/100g)
n1	0.2508	50	100	0.077	0.968	1.132
n2	0.2508	50	100	0.080	1.004	
n3	0.2501	50	100	0.086	1.079	
n4	0.2500	50	100	0.101	1.262	
n5	0.2503	50	100	0.108	1.345	

Se encontró la presencia de calcio en todas las muestras y en mayor concentración que la detectada por EDS (Tabla 6.8). Por la técnica EDS se encontró calcio únicamente en tres áreas en las que se realizó el barrido de electrones.

Tabla 6.9

Concentración de Aluminio en muestras de lodos de anodizado, por AAS ( $\lambda = 309.33 \text{ nm}$ )

Muestra (n)	Lodo seco (g)	Dilución 1, (mL)	F	Abs 1, (nm)	Abs 2, (nm)	Abs 3, (nm)	Abs media, (nm)	%Al, (g/100g)	Media %Al, (g/100g)
n1	0.2508	50	50	0.248	0.269	0.258	0.258	36.478	
n2	0.2508	50	50	0.234	0.223	0.227	0.228	32.245	
n3	0.2501	50	50	0.249	0.239	0.26	0.249	35.320	37.163
n4	0.2500	50	50	0.29	0.296	0.315	0.300	42.473	
n5	0.2503	50	50	0.274	0.271	0.289	0.278	39.300	

La concentración de aluminio determinada por AAS es ligeramente menor que el valor encontrado por EDS (Tabla 6.9).

Tabla 6.10

Concentración de hierro en muestras de lodos de anodizado, por AAS ( $\lambda = 309.33 \text{ nm}$ )

Muestra (n)	Lodo seco (g)	Dilución 1 (mL)	F	Abs, media (nm)	%Fe, (g/100g)	Media %Fe, (g/100g)
n1	0.2508	50	10	0.293	0.139	
n2	0.2508	50	10	0.308	0.146	
n3	0.2501	50	10	0.276	0.131	0.150
n4	0.2500	50	10	0.339	0.163	
n5	0.2503	50	10	0.362	0.174	

Por AAS se encontró que el material tiene hierro y potasio (Fe, 0.15%; K, 0.663%). %. Estos elementos no fueron detectados por microanálisis EDS (Tablas 6.10 y 6.11).

Tabla 6.11

Concentración de potasio en muestras de lodos de anodizado, por AAS ( $\lambda = 766.5 \text{ nm}$ )

Muestra (n)	Lodo seco (g)	Dilución 1 (mL)	F	Abs, media (nm)	%K, (g/100g)	Media %K, (g/100g)
n1	0.2508	50	10	0.293	0.143	
n2	0.2508	50	50	0.308	0.755	
n3	0.2501	50	50	0.276	0.668	0.663
n4	0.2500	50	50	0.339	0.843	
n5	0.2503	50	50	0.362	0.906	

Tabla 6.12

Concentración de sodio en muestras de lodos de anodizado, por AAS ( $\lambda = 589.67 \text{ nm}$ )

Muestra (n)	Lodo seco (g)	Dilución 1 (mL)	F	Abs, media (nm)	%Na, (g/100g)	Media %Na, (g/100g)
n1	0.2508	50	200	0.314	1.166	
n2	0.2508	50	200	0.517	1.799	
n3	0.2501	50	200	0.113	0.540	1.342
n4	0.2500	50	200	0.446	1.582	
n5	0.2503	50	200	0.460	1.624	

Por absorción atómica se encontró que el sodio se encuentra en una concentración menor con respecto al valor detectado por EDS (Tabla 6.12).

En general tanto la técnica de microanálisis por EDS como la técnica de AAS, arrojan resultados que evidencian que el aluminio se encuentra en elevadas concentraciones, y el silicio está presente en concentración minoritaria (Tabla 6.13).

Tabla 6.13

Concentración de silicio en muestras de lodos de anodizado, por AAS ( $\lambda = 251.63 \text{ nm}$ )

Muestra (n)	Lodo seco (g)	Dilución 1 (mL)	Abs 1, (nm)	Abs 2, (nm)	Abs 3, (nm)	Abs media, (nm)	%Si, g/100g	Media %Si, (g/100g)
n1	0.2551	25	0.078	0.061	0.060	0.066	1.699	
n2	0.2532	25	0.074	0.074	0.071	0.073	1.901	
n3	0.2568	25	0.065	0.061	0.064	0.063	1.604	1.83
n4	0.2525	25	0.084	0.074	0.073	0.077	2.020	
n5	0.2575	25	0.084	0.070	0.071	0.075	1.925	

No es posible evaluar estadísticamente los resultados de la composición elemental obtenido por la técnicas SEM-EDS y AAS., puesto que la primera arroja datos semicuantitativos, mientras que la segunda nos proporciona datos cuantitativos; sin embargo, es posible detectar que por los dos métodos de análisis la concentración de aluminio es elevada (Tabla 6.14)

Tabla 6.14. Composición elemental obtenidos por las técnicas EDS (n=8) y AAS (n=5; Mg, n=4)

Elemento	SEM-EDS, media, %g/100g	AAS, media, %g/100g
Na	2.45	1.34
Mg	0.51	0.35
Al	39.5	37.2
Si	0.87	1.83
Ca	0.53	1.13
Fe		0.15
K		0.66

Puesto que la técnica de AAS permite cuantificar cationes adicionales, como son el calcio, potasio y hierro y, los cationes alcalinos y alcalinotérreos se encuentran en el armazón de las zeolitas, formando parte de la propiedad de la capacidad de intercambio catiónico, se toman en cuenta los resultados obtenidos por AAS para el cálculo de la relación molar Si/Al. Así, este factor es de 0.047, lo cual conduce a concluir que para recuperar de manera indirecta la presencia importante del aluminio en los residuos, a través de la síntesis de zeolitas, es necesario enriquecer el lodo de anodizado de aluminio con una fuente externa de silicio.

### 6.1.3 Mineralogía por DRX

En la Figura 6.5 no se observa la presencia de picos claramente definidos que puedan dar evidencia de alguna estructura cristalina. Los lodos sometidos a una segunda etapa de secado, igualmente no presentan ninguna fase cristalina (Figura 6.6). En los dos casos el residuo anódico se encuentra principalmente en estado amorfo.

Un cristal es un material sólido cuyos componentes, tales como átomos, moléculas, o iones se encuentran distribuidos en forma ordenada en una estructura espacial cristalina. Mientras que un material amorfo o no cristalino tiene sus componentes distribuidos de manera aleatoria en el espacio.

Cuando el haz de rayos X interacciona con un material sólido con una estructura cristalina definida, da lugar a fenómenos de difracción a valores de  $2\theta$  específicos, en concordancia con la ley De Bragg, dando lugar a un diagrama de difracción con picos estrechos bien definidos. Sin embargo, a medida que la cristalinidad del material disminuye los picos se ensanchan y pueden llegar a desaparecer.

La Figura 6.5 muestra señales de difracción muy amplias, observándose únicamente tres picos más estrechos que aparecen a los ángulos  $2\theta$  con valores de ( $2\theta$ , 18.766); ( $2\theta$ , 20.277) y ( $2\theta$ , 40.599), que no corresponden a ningún material zeolítico de los presentados en la Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites (Treacy y Higgins, 2001), la misma que aplica únicamente para zeolitas. Por tanto, estos picos podrían corresponden a un material no identificado, no necesariamente zeolita, con cierto grado de cristalinidad. La formación de este material posiblemente se debe a la operación de deshidratado del residuo industrial a  $100^{\circ}\text{C}$

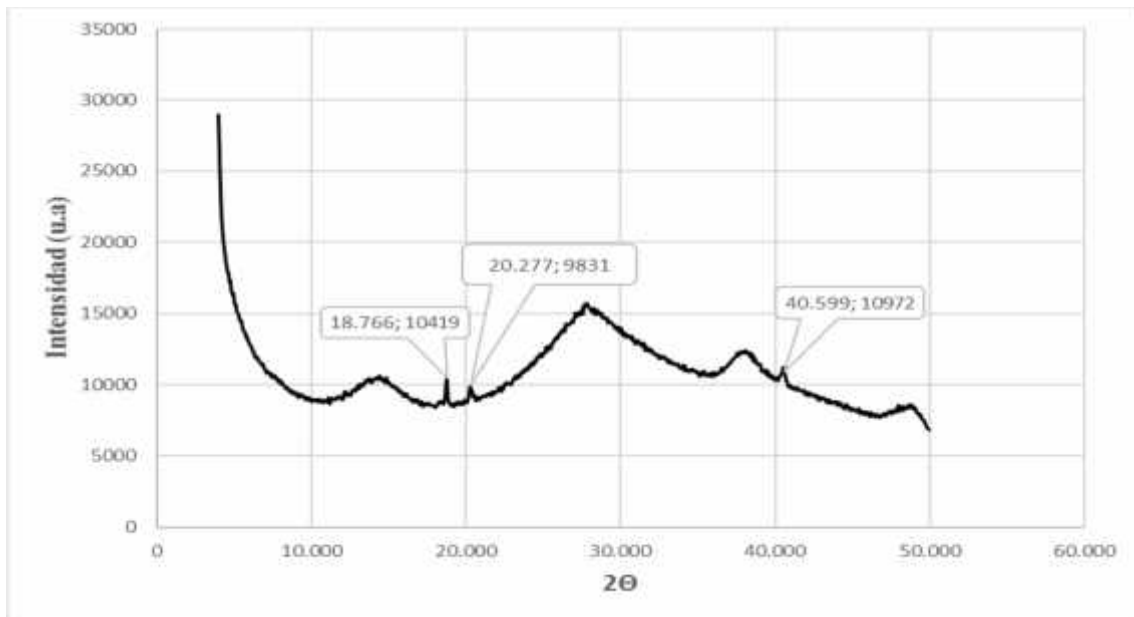


Figura 6.5. Difractograma DRX de lodo de anodizado de aluminio tratado a  $100^{\circ}\text{C}$  por 4 horas.

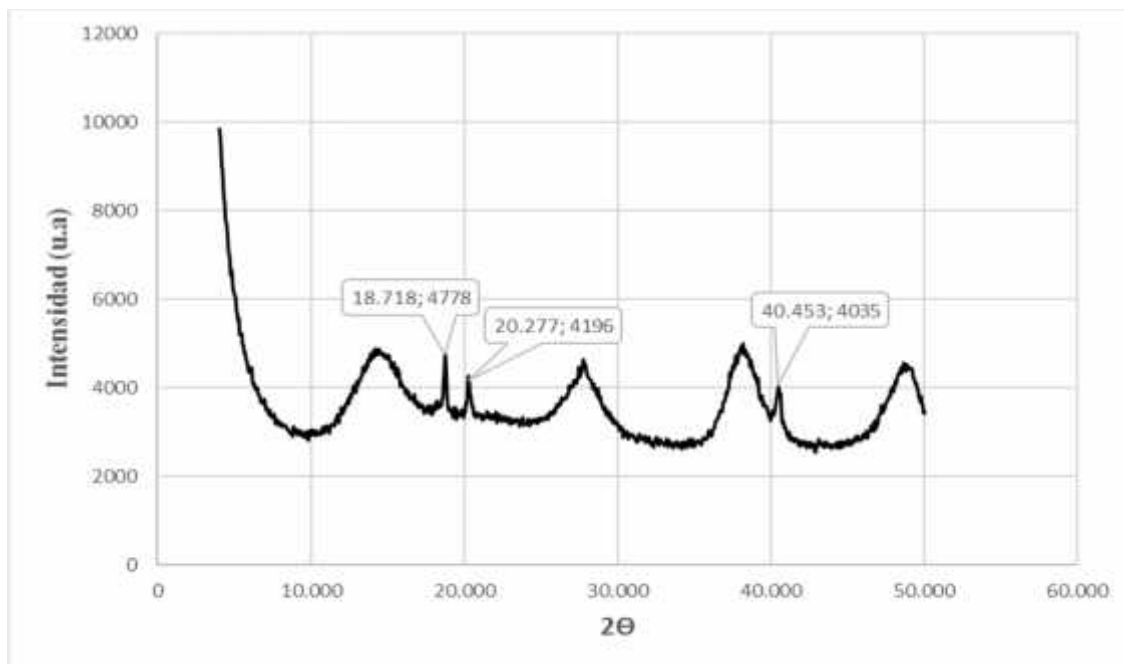


Figura 6.6. Diffractograma DRX de lodo de anodizado de aluminio tratado a 100°C por 24 horas.

El material calentado a 100 °C durante 24 horas presenta un diffractograma similar al anterior con las mismas señales anchas y los mismos picos (Figura 6.6). La única diferencia con el diffractograma anterior es una mayor definición tanto de las señales amplias como de los picos, seguramente debido a la calefacción durante el proceso de secado para preparar la muestra en polvo para el análisis DRX, que permite la organización del material en compuestos más organizados.

## 6.2 Síntesis de Zeolita NaP1

### 6.2.1 Síntesis con agente de mineralización NaOH 0.5M

#### A. Microanálisis por ED) y morfología por SEM

En la figura 6.7 se muestra el espectro de EDS del material obtenido en la síntesis de la zeolita NaP1 GIS utilizando una disolución de NaOH 0.5M como agente de mineralización (material Z0.5M). El detector EDS ha identificado la presencia de silicio en elevada proporción (Figura 6.7), lo cual evidencia el enriquecimiento del material con este elemento. Así la proporción relativa del aluminio disminuyó (Tabla 6.15). El sodio también se incrementó a 6.88% en relación a la concentración existente en el residuo

industrial (AAS, 1.34%; EDS, 2.10-3.18). La fuente de enriquecimiento de sodio es el silicato de sodio calidad analítica y el agente de mineralización, NaOH 0.5M. Una vez que el detector ha identificado los elementos existentes, el software del sistema cuantifica los mismos dando como resultado las concentraciones presentadas en la tabla 6.15. Con base en esta información se obtiene las relaciones molares Si/Al, 2.48 y Na/Al, 0.67.

Tabla 6.15  
Análisis EDS orbital K muestra Z0.5M

Elemento	Peso%	Atómico%	Compuesto%	Formula
F K	0.86	0.91	0.00	
Na K	6.88	6.03	9.27	Na2O
Mg K	0.23	0.19	0.39	MgO
Al K	12.10	9.04	22.86	Al2O3
Si K	31.14	22.35	66.62	SiO2
O	48.79	61.47		
Total	100.00			

Si/Al, 2.48

Na/Al, 0.67

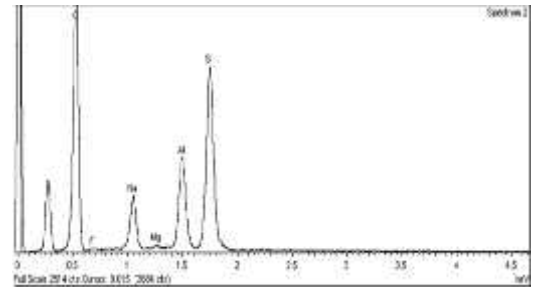


Figura 6.7. Espectrograma EDS de la muestra Z0.5M

La micrografía de la Figura 6.8 evidencia que los lodos de anodizado activados con una solución alcalina 0.5M no presentan ninguna microestructura cristalina aparente. Esto puede indicar que la solución de NaOH 0.5M (pH, 13.7) no ha sido suficiente para mineralizar los cationes silicio y el aluminio que forman el armazón de una zeolita.

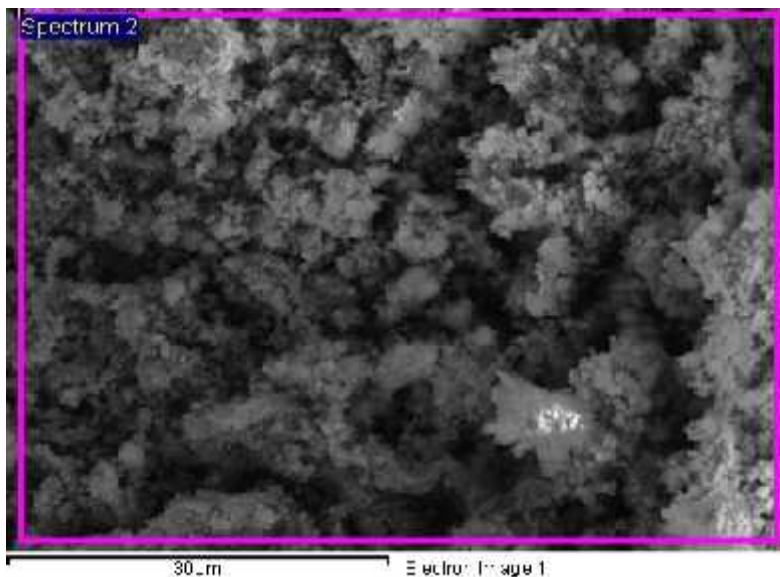


Figura 6.8. Micrografía SEM de la muestra de Z0.5M



## B. Mineralogía por DRX

La Figura 6.9 muestra el diagrama de difracción del material obtenido tras el tratamiento de los lodos con NaOH 0.5M. En este diagrama tan solo se observa una gran banda y no aparece picos que puedan atribuirse a determinados minerales. Por tanto, este resultado concuerda con las imágenes de SEM y podemos concluir que el lodo se encuentra aún en estado amorfo, lo cual corrobora el criterio de que el pH del medio de síntesis aún no es suficiente como para lograr la mineralización del silicio y del aluminio.

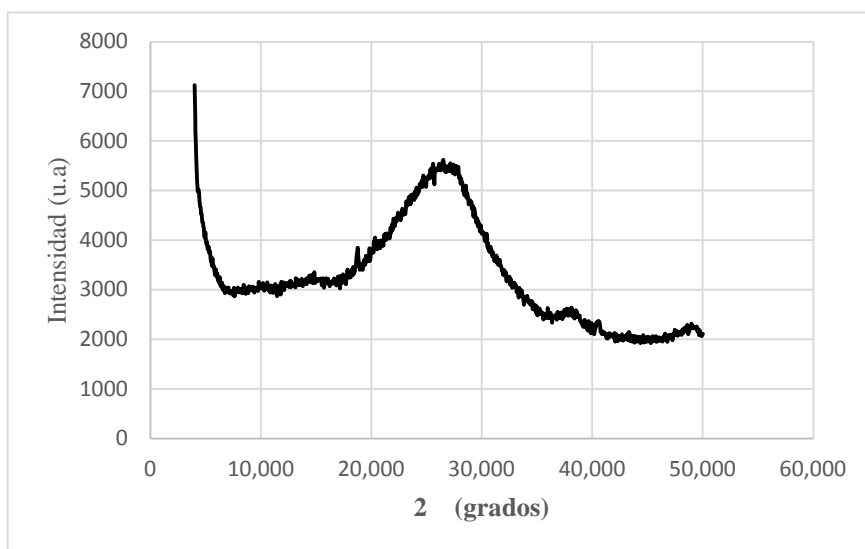


Figura 6.9. Diffractograma DRX de la muestra Z0.5M

### 6.2.2 Síntesis con agente de mineralización NaOH 1.0M

#### A. Microanálisis semicuantitativo por EDS y morfología por SEM

El espectro de emisión que aparece en la Figura 6.10 muestra los elementos que han sido identificados por EDS y la tabla 6.16 presenta la cuantificación de éstos para la muestra obtenida por tratamiento de los lodos tratados con NaOH 1.0M (muestra Z1.0M). De esta información se infiere que la relación molar Si/Al es 2.56.

Tabla 6.16  
Análisis EDS orbital K muestra Z1.0M

Elemento	Peso%	Atómico %	Compuesto%	Fórmula
Na K	9.27	8.14	12.49	Na <sub>2</sub> O
Al K	11.56	8.65	21.84	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	30.70	22.06	65.67	SiO <sub>2</sub>
O	48.48	61.16		
Total	100.00			

Si/Al, 2.56  
Na/Al, 0.94

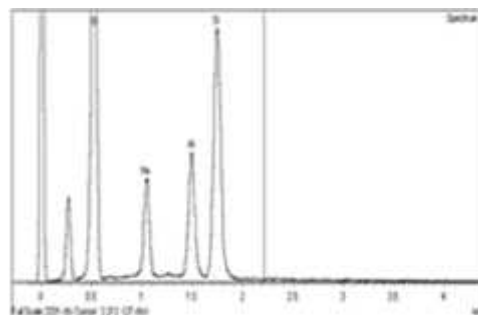


Figura 6.10. Espectrograma EDS de la muestra Z1.0M

La micrografía SEM de la Figura 6.11 muestra que el material aún no presenta una morfología definida, pese a que la relación molar es adecuada para la formación de un material zeolítico ordenado. Esto induce al criterio de que a pesar de haber incrementado el pH del medio con una solución NaOH 1.0M (pH 14) el medio o el tiempo no son lo suficiente para mineralizar los componentes silicio y aluminio. Se observa formas irregulares de tamaño variable, que evidencia cierto inicio del proceso de mineralización.

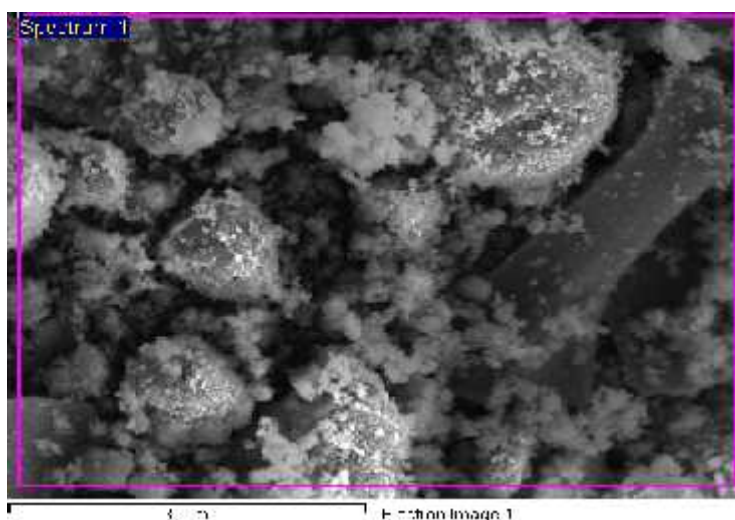


Figura 6.11. Micrografía SEM de la muestra de Z1.0M

## B. Mineralogía por DRX

En la figura 6.12 se muestra el diagrama de difracción de la muestra obtenida tras el tratamiento de los lodos con NaOH 1M. De nuevo, en este diagrama sólo aparecen bandas anchas y no se puede apreciar la presencia de ningún pico de índice que indique la formación de alguna fase cristalina. Por tanto, y de acuerdo con las imágenes de SEM, podemos

decir que la activación con la solución NaOH 1M aún no es efectiva en solubilizar el aluminio y el silicio en el medio para que se produzca la síntesis de la zeolita.

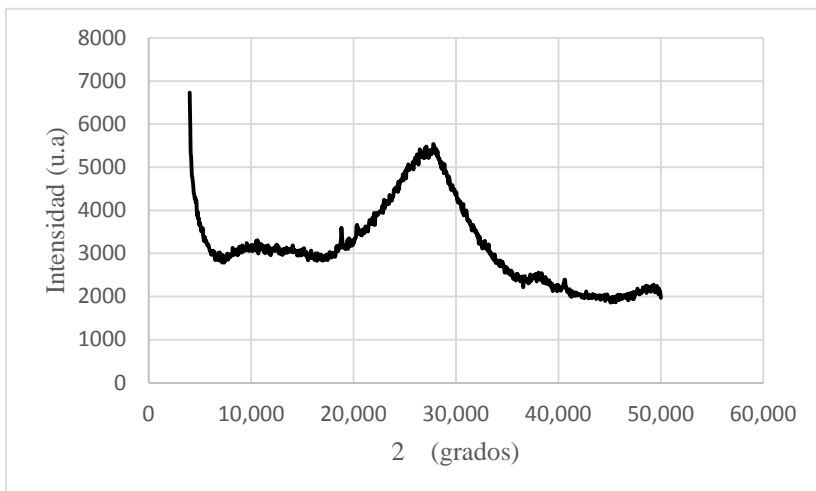


Figura 6.12. Diffractograma DRX de la muestra Z1.0M

### 6.2.3 Síntesis con agente de mineralización NaOH 1.5M

#### A. Microanálisis por EDS y Morfología por SEM

El espectro de emisión SEM de la muestra Z1.5M (Figura 6.13) presenta los elementos identificados en la muestra obtenida mediante el tratamiento de los lodos con NaOH 1.5M (material Z1.5M). En este caso se ha detectado la presencia de Mg, que no fue identificado en el espectrograma de la Figura 6.10. La tabla 6.17 muestra la cuantificación de los elementos que aparecen en el espectro. Se observa que el sodio incrementó en un 6.6% en el producto Z1.5M. Se observa menores variaciones en las proporciones del silicio y aluminio, por lo que la relación molar Si/Al cae ligeramente en la parte decimal, 2.44.

Tabla 6.17  
Análisis EDS orbital K muestra Z1.5M

Elemento	Peso %	Atómico %	Compuesto %	Formul a
Na K	9.88	8.68	13.3	Na <sub>2</sub> O
Mg K	0.33	0.28	0.55	MgO
Al K	11.8	8.82	22.3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	29.9	21.5	63.9	SiO <sub>2</sub>
O	48.2	60.8		
Total	100.0			

Si/Al, 2.44  
Na/Al, 0.98

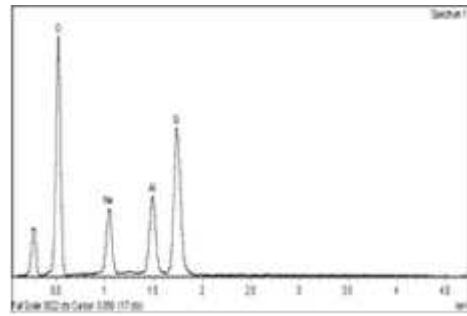


Figura 6.13. Espectrograma EDS de la muestra Z1.5M

Las Figuras 6.14 y 6.15 evidencian una definida morfología externa del material Z1.5M en forma de partículas esféricas. Para una mejor apreciación la imagen está ampliada a 7  $\mu\text{m}$ , observándose figuras geométricas esféricas. Con estos resultados la fórmula teórica de la zeolita NaPl es  $0.98\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4.88\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Nótese que el valor 0.98 es la relación molar  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , pues la relación molar Na/Al (0.98) es igual a la relación molar de sus correspondientes óxidos y la relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (4.88) es el doble de la relación molar Si/Al (2.44).

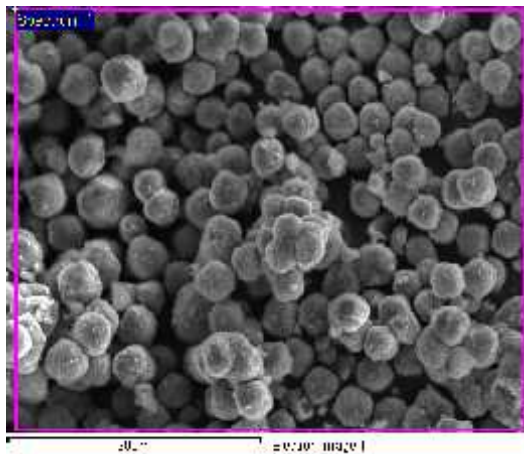


Figura 6.14. Micrografía SEM de la muestra de Z1.5M

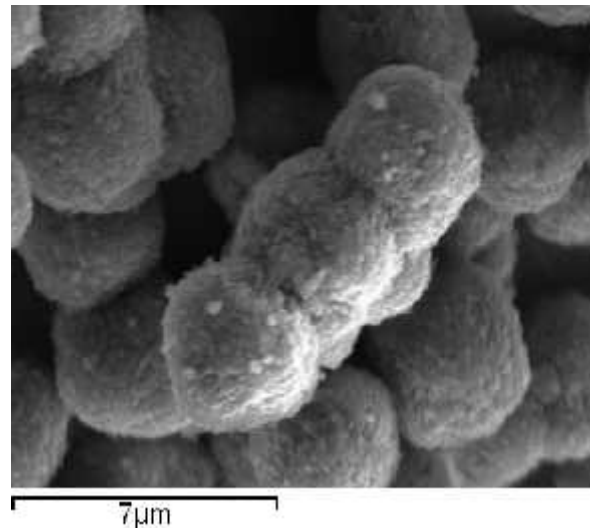


Figura 6.15. Micrografía ampliada SEM de la muestra de Z1.5M

## B. Mineralogía por DRX

De acuerdo a la recomendación señalada en la Collection of simulated XRD Powder Patterns for Zeolites (Treacy y Higgins, 2001) para identificar un material desconocido, se considera los valores  $2\theta$  de los tres picos más intensos del difractograma experimental (asignando una fuerte ponderación a cualquier pico intenso con ángulo de difracción bajo, particularmente aquellos por debajo de aproximadamente  $10^\circ 2\theta$ ) e identificar el material por comparación de los ángulos de difracción del producto desconocido con los ángulos de difracción de los patrones experimentales y calculados.

Los ángulos  $2\theta$  de la zeolita sintética patrón NaP1 código GIS indicados en el difractograma de la Figura 6.16 ( $2\theta$ :  $12.57^\circ$ ,  $17.87^\circ$ ,  $21.67^\circ$ ,  $28.10^\circ$ ,  $33.40^\circ$ ) se han contrastado con los ángulos  $2\theta$  de la zeolita sintetizada e indexados en el difractograma de la Figura 6.17, evidenciándose que hay cinco picos característicos, cuyos ángulos de difracción son correspondientes a los ángulos de difracción de la zeolita NaP1 código GIS patrón. El código GIS del material NaP1 identifica la topología estructural de la zeolita.

Se infiere que la activación de los elementos precursores con una solución de hidróxido de sodio 1.5 M (pH, 14.18) conduce a la síntesis del material NaP1 código GIS, fórmula teórica  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.88\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .

Behin *et al.* (2016) reportan la síntesis de la zeolita NaP1, utilizando como materia prima la zeolita natural clinoptilolita, con los principales picos característicos ubicados a los mismos ángulos de difracción que los reportados en este trabajo ( $2\theta$ :  $12.5^\circ$ ,  $21.7^\circ$ ,  $28.1^\circ$ ,  $33.40^\circ$ ) y correspondientes con los ángulos del material de referencia. Los investigadores declaran que la zeolita NaP1 tiene la relación molar Si/Al de 2.82. Concomitante con esta evidencia, Edemario *et al.* (2014) publican que el material residual caolin utilizado como fuente de silicio y aluminio ha viabilizado la síntesis de la zeolita NaP1, afirmación que se sustenta en los ángulos de difracción correspondientes con los ángulos de la zeolita patrón NaP1 código GIS, cuyo difractograma muestra 5 picos característicos con ángulos de difracción ( $2\theta = 12.4^\circ$ ,  $17.7^\circ$ ,  $21.8^\circ$ ,  $28.2^\circ$ ,  $33.5^\circ$ ).

El valor estequiométrico de la relación Na/Al en NaP1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) es de 1 en la zeolita tipo y el valor de esta relación Na/Al en el producto obtenido en el

presente trabajo es de 1.0, lo que demuestra una muy buena correspondencia entre los dos materiales. Por otra parte, la razón estequiométrica del Si/Al es 1.67 en la zeolita NaP1( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), en tanto que el valor obtenido experimentalmente en nuestro caso es 2.44. Sin embargo, es importante puntualizar que se reporta en la literatura técnica relaciones molares Si/Al en la zeolita NaP1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) que fluctúan entre 1.9 y 3.0, valores que dependen de las condiciones de síntesis, tales como temperatura, tiempo de reacción, tipo y concentración de los materiales precursores. Así, Zubowa *et al.* (2008) reportan la síntesis de zeolita NaP1 con relaciones molares Si/Al de 2.0 y 2.6 aplicando un tratamiento térmico en equipo de microondas a 150°C durante 5 horas de tiempo de reacción y utilizando reactivos químicos puros (solución de silicato de sodio, aluminato de sodio, NaOH y hexametilamina como un patrón (template) orgánico. Huo *et al.* (2012) han publicado la síntesis de zeolita NaP1 con relaciones molares de Si/Al de 1.9 y 3.0, utilizando materias primas de origen comercial (silicato de sodio, aluminato de sodio, NaOH), siguiendo el procedimiento hidrotermal a 100°C y tratamiento de 48 horas. El investigador reporta una relación molar Na/Al, 0.93 que es correspondiente con el valor del presente trabajo (Na/Al, 1.0).

Respecto al análisis estructural del material Z1.5M, en la Figura 6.17 se muestra su diagrama de difracción. Puede observarse que el material obtenido es altamente cristalino ya que muestra picos estrechos bien definidos, aunque todavía presenta un fondo algo elevado y algunos picos de menor intensidad poco definidos. Aun así, su comparación con el difractograma de la zeolita NaP1 que se muestra en la Figura 6.16 es muy bueno.

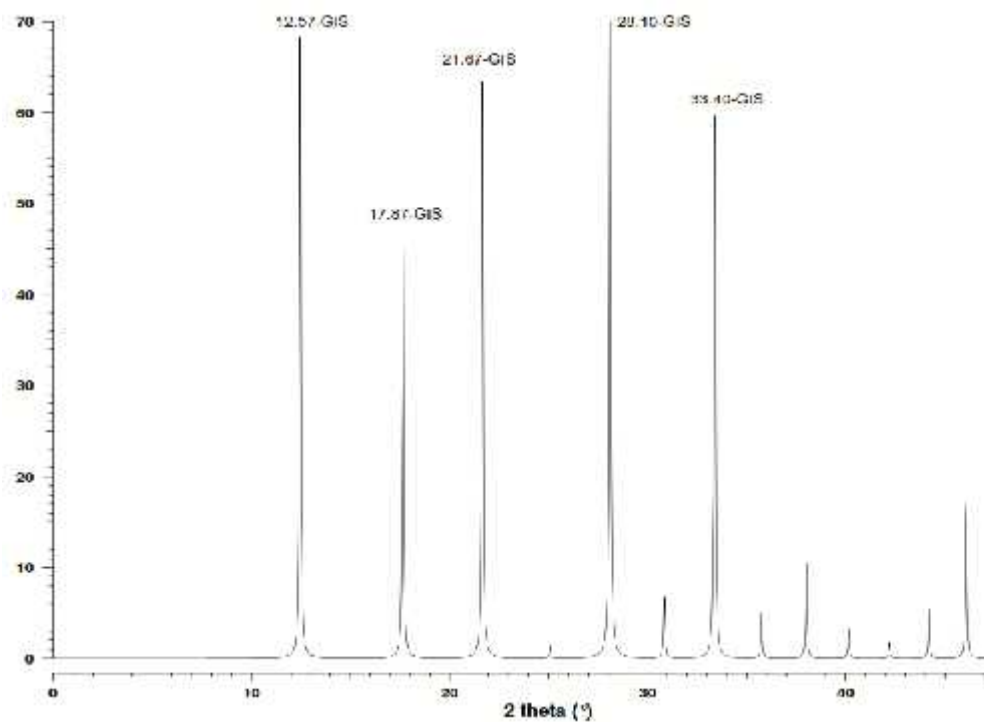


Figura 6.16. Difractograma de la zeolita patrón NaP1 código GIS (Treacy and Higgins, 2001)

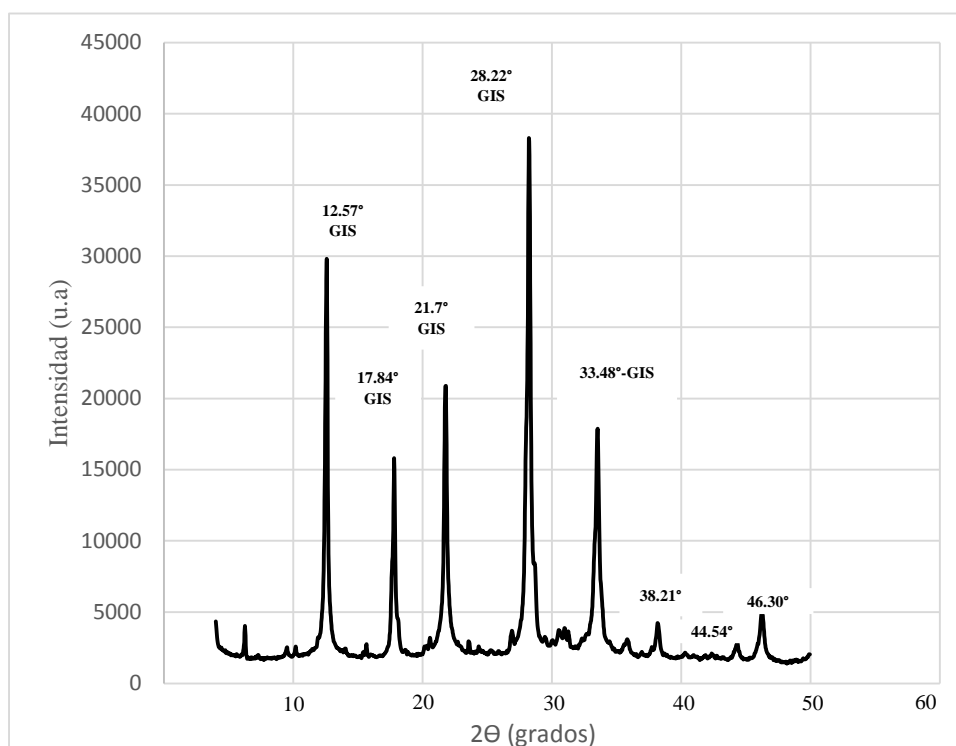


Figura 6.17. Difractograma de la muestra Z1.5M

## 6.2.4 Síntesis con agente de mineralización NaOH 2.0M

### A. Microanálisis por EDS y morfología por SEM

En la Figura 6.18 se muestra el espectro de emisión de EDS tomado en el material obtenido por tratamiento de los lodos con NaOH 2.0M (muestra Z2.0M). En el espectro aparece identificada la presencia principalmente de sodio, aluminio y silicio. De los datos presentados en la tabla 6.18 se deduce que la relación molar Si/Al cae a 2.18 respecto a la obtenida con el agente de mineralización NaOH 1.5 M. La proporción de sodio se incrementa por el aporte del agente de mineralización, NaOH 2.0 (pH 14.30), al disociarse en iones  $[\text{OH}^-]$  y iones  $[\text{Na}^+]$  y la concentración de Al se incrementa ligeramente, posiblemente debido a una acción de mineralización más intensa. No ocurre lo mismo con la concentración del silicio, que disminuye. Esto ocasiona un sobrenadante fuertemente alcalino que debe ser neutralizado para poder gestionarlo ambientalmente.

Tabla 6.18  
Análisis EDS orbital K muestra Z2.0M

Elemento	Peso %	Atómico %	Compuesto %	Formul a
Na K	10.93	9.60	14.73	Na <sub>2</sub> O
Al K	12.66	9.48	23.91	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	28.68	20.63	61.36	SiO <sub>2</sub>
O	47.73	60.28		
Total	100.00			

Si/Al, 2.18  
Na/Al, 1.01  
 $1.01\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.36\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

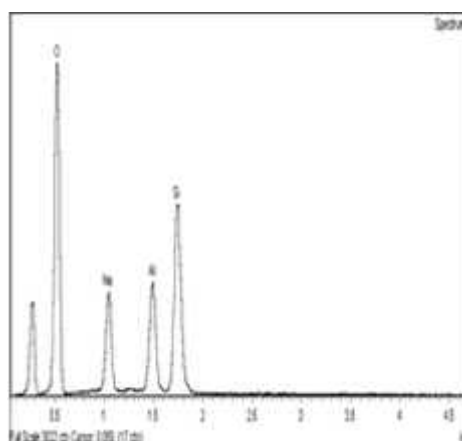


Figura 6.18. Espectrograma EDS de la muestra Z2.0M

Como se vio en la revisión de bibliografía, a niveles de pH mayores a 9, existirá el  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  en solución y como en este caso el agua de lavado en todos los casos exhibió pH mayor que 9, se colige que el aluminio puede perderse como  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  en el efluente de lavado.



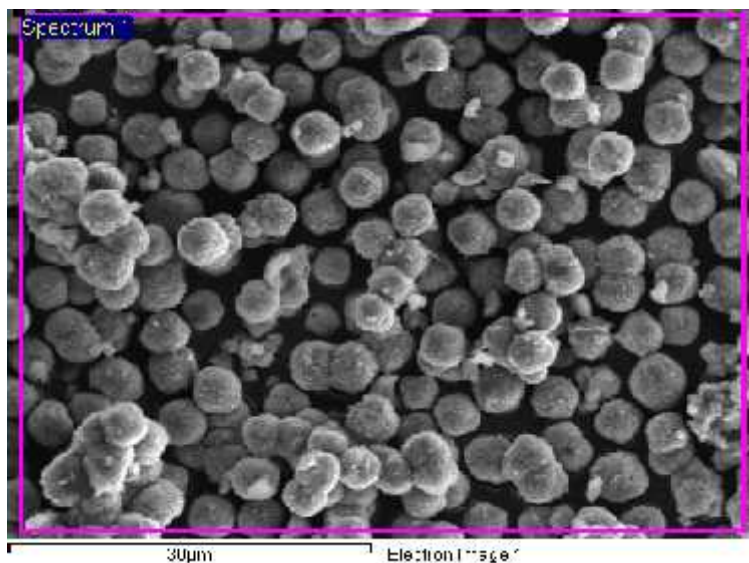


Figura 6.19. Micrografía SEM de la muestra Z2.0M

La figura 6.19 presenta la micrografía SEM de la muestra Z2.0M, observándose la presencia de partículas esféricas con morfología bien definida. La geometría del material es muy similar al obtenido con la solución de mineralización con NaOH 1.5M, lo que conduce a pensar que no se justifica aumentar la concentración del agente de mineralización, pues no se obtiene ningún beneficio en la síntesis y más bien se alcaliniza fuertemente el medio ocasionando pérdida de aluminio en el sobrenadante y creando un problema ambiental, que implicaría una gestión adicional del residuo y, por tanto, mayor coste.

## B. Mineralogía por DRX

El difractograma de la muestra Z2,0M que se muestra Figura 6.20 es muy similar al que presenta el muestra Z1.5M comentado en el apartado anterior. La posición y la intensidad de los principales picos es similar, sin embargo, el diagrama de difracción aparece más limpio. El fondo del diagrama es más bajo y algunos de los picos poco definidos que aparecen en el difractograma de la muestra Z1.5M han desaparecido. Esta correspondencia entre diagramas de difracción demuestra que el resultado es similar en términos de producto sintetizado, no así el sobrenadante que es fuertemente alcalino.

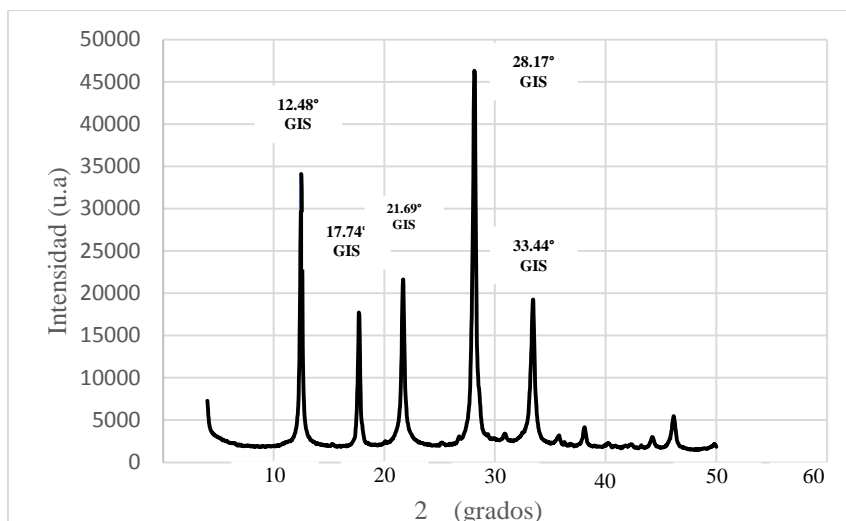


Figura 6.20. Difractograma de la muestra Z2.0M

## 6.2.5 Síntesis con agente de mineralización NaOH 2.5M

### A. Microanálisis por EDS y morfología por SEM

El espectrograma de la Figura 6.21 corresponde al material obtenido por tratamiento de los lodos con NaOH 2.5M (muestra Z2.5M) y evidencia la detección de Mg además del Na, Al y Si. De los datos presentados en la tabla 6.19 se infiere que la relación molar Si/Al disminuye respecto a las muestras anteriores (2.16).

Figura 6.22. Micrografía SEM de la muestra de Z2.5M

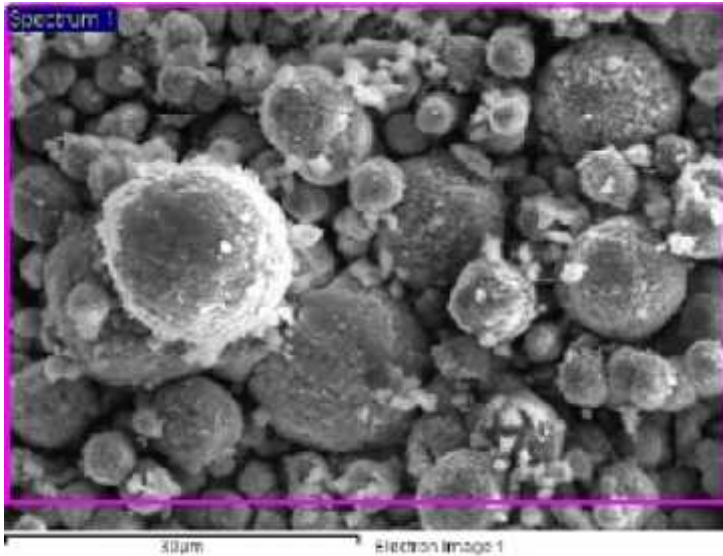


Tabla 6.19  
Análisis EDS orbital K muestra Z2.5M

Elemento	Peso %	Atómico %	Compuesto %	Formul a
Na K	11.1	9.75	15.0	Na <sub>2</sub> O
Mg K	0.52	0.43	0.86	MgO
Al K	12.6	9.43	23.8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	28.2	20.3	60.4	SiO <sub>2</sub>
O	47.6	60.1		
Total	100.0			

Si/Al, 2.16  
Na/Al, 1.03  
1.03Na<sub>2</sub>O•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•4.32SiO<sub>2</sub>•yH<sub>2</sub>O

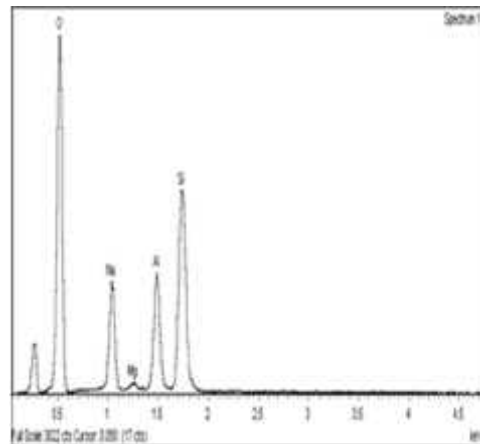


Figura 6.21. Espectrograma EDS de la muestra Z2.5M

Se observa que la concentración de aluminio también se reduce ligeramente, lo cual puede deberse a que al haber incrementado aún más el pH del sistema de síntesis, se hubiese perdido ion aluminio como  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  en el sobrenadante que al final se descarta. La relación molar Na/Al se incrementa ligeramente respecto al valor precedente.

La micrografía de la figura 6.22 revela que la muestra mineralizada con NaOH 2.5M aparece en forma de partículas de diferentes tamaños, de forma irregular con tendencia a una geometría esférica. Se observan partículas afectadas en su forma, sobre

todo en los contornos. Se presentan en forma de racimos de cristales. Este cambio en la morfología de las partículas del material Z2.5M induce a pensar que el alto pH, en lugar de mejorar la definición de su geometría y homogeneizar tamaños, produce un efecto contrario, dando lugar a la formación de partículas más irregulares y un amplio abanico de tamaños. Esto puede ser debido al alto pH del medio que puede dar lugar a procesos de redisolución parcial de las partículas formadas y a su reprecipitación. Así pues, el aumento de la concentración del agente mineralizador ha producido una alteración pronunciada de la morfología de las partículas con relación a la mostrada por las partículas obtenidas por tratamiento de los lodos con NaOH 1.5M (Z1.5M) y con NaOH 2.0M (Z2.0M).

## B. Mineralogía por DRX

En la Figura 6.23 se muestra el difractograma de la muestra Z2.5M. en este diagrama se puede observar de nuevo la presencia de los picos característicos de la zeolita GISaP1, como ya hemos visto en el caso de los materiales Z1.5M y Z2.0M. Sin embargo, en este caso vuelve a aparecer, como en el diagrama del material Z1.5M, un fondo menos limpio y algunos picos de menor intensidad y poco definidos que no se corresponden con los picos de la zeolita GIS-NaP1. Esto conduce a formar el criterio de que la naturaleza del material sintetizado, evidenciada a través de su diagrama de difracción, se sigue manteniendo utilizando NaOH 1.5M como activador alcalino, pero si resulta afectada es la morfología de los cristales como hemos visto en la imagen de SEM en la que aparecen cristales alterados en su geometría.

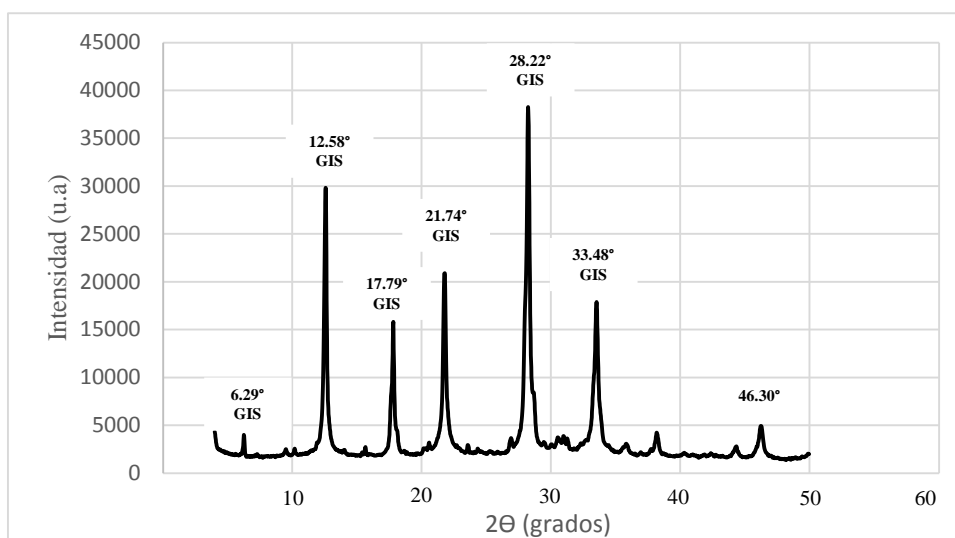


Figura 6.23. Difractograma de la muestra Z2.5M

## 6.2.6 Síntesis con agente de mineralización NaOH 3.0M

### A. Microanálisis por EDS y morfología por SEM

El análisis por EDS del material obtenido mediante tratamiento de los lodos con NaOH 3.0M (material Z3.0M) permite identificar los elementos Na, Mg, Al y Si (Figura 6.24) y en base a su cuantificación (Tabla 6.19), se infiere que el sodio se ha incrementado hasta una concentración de 11.85%; de tal forma que la relación molar Na/Si, se incrementa a 1.09, en tanto que la relación molar Si/Al decrece hasta 2.07, evidenciándose así que una mayor pH favorece la pérdida de silicio que se disuelve en los efluentes de lavado, que luego se descartan. Este mecanismo de pérdida de silicio se ha experimentado secuencialmente a partir del tratamiento del gel de síntesis con el agente de mineralización concentraciones 2.0M, 2.5M y 3.0M. Esto evidencia que es suficiente el tratamiento con el activador alcalino NOH 1.5M.

Tabla 6.19  
Análisis EDS orbital K muestra Z3.0M

Elemento	Peso%	Atómico%	Compuesto%	Formula
Na K	11.85	10.42	15.97	Na <sub>2</sub> O
Mg K	0.90	0.75	1.50	MgO
Al K	12.73	9.54	24.06	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	27.33	19.67	58.47	SiO <sub>2</sub>
O	47.18	59.62		
Total	100.00			

Si/Al, 2.07

Na/Al, 1.09

$1.09\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.14\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

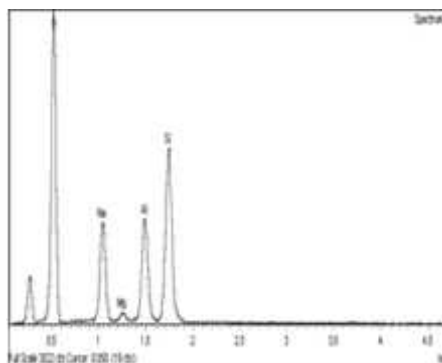
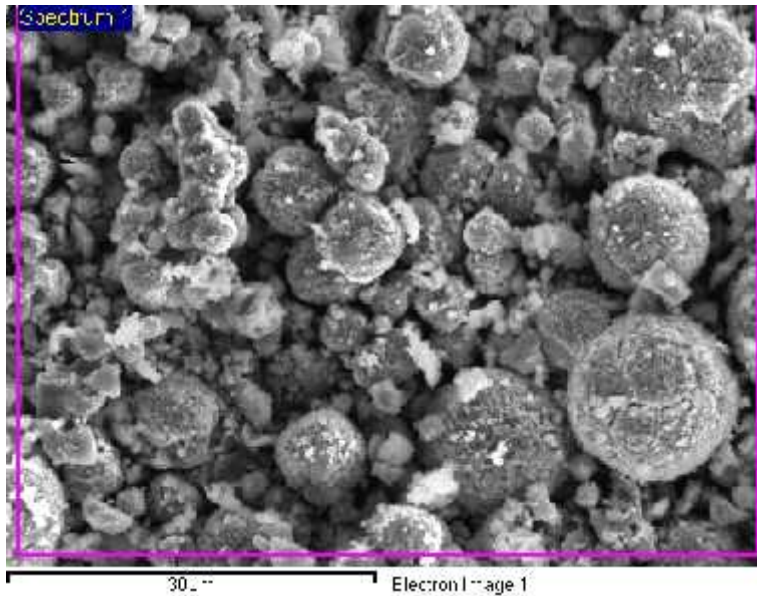


Figura 6.24. Espectrograma EDS de la muestra Z3.0M



*Figura 6.25. Micrografía SEM de la muestra de Z3.0M*

La micrografía SEM de la muestra Z3.0M (Figura 6.25) evidencia cristales de forma esférica esférica. Los tamaños son heterogéneos, los cristales pequeños se presentan en racimos y se observa material sin forma alguna. Se infiere que la mayor concentración del agente de mineralización no favorece a la morfología del producto obtenido, de la misma forma que comentamos en el caso del material Z2.5M.

## B. Mineralogía por DRX

El difractograma del material Z3.0M se muestra en la Figura 6.26. Se puede observar que el diagrama de difracción es similar a los obtenidos para los materiales anteriores Z1.5M, Z2.0M y Z2.5M.

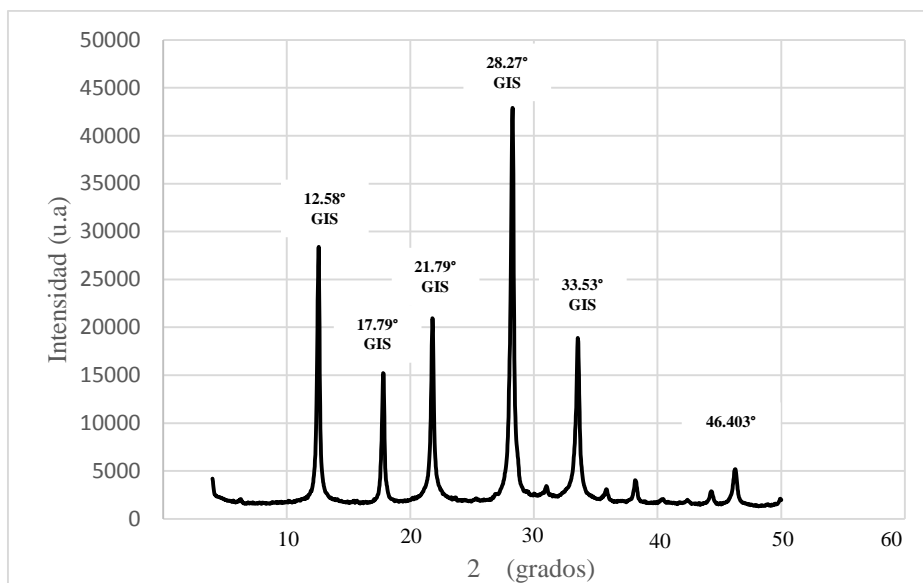


Figura 6.26. Diffractograma de la muestra Z3.0M

Para poder tener una visión de conjunto de la variación de la composición de la zeolita obtenida dependiendo de la concentración del agente mineralizador utilizado en el tratamiento de los lodos, en la Figura 6.27 hemos representado la variación de las relaciones molares Si/Al y Na/Al en función de la concentración de NaOH utilizado en la síntesis. Así, la gráfica muestra que la relación molar Na/Al experimenta variación positiva muy pequeña a partir de la utilización de NaOH 1.0M, mientras que la relación molar Si/Al sufre una variación mayor hacia valores menores a partir del segundo valor (2.56), hasta alcanzar el menor valor (2.07) al final de la serie. Sin embargo, esta mayor variación de relación molar Si/Al aparentemente no afecta la cristalinidad del producto sintetizado, pues todos los difractogramas obtenidos tienen ángulos de difracción correspondientes a la zeolita NaP1. Contrariamente se observa que las relaciones molares ejercen una influencia importante en la geometría y definición de la forma de los cristales del producto obtenido al igual que lo hacen las concentraciones del agente de activación NaOH. Así la morfología externa más homogénea de los cristales se logra a una

concentración del agente de mineralización de 1.5M con relaciones molares Si/Al (2.44) y Na/Al (1).

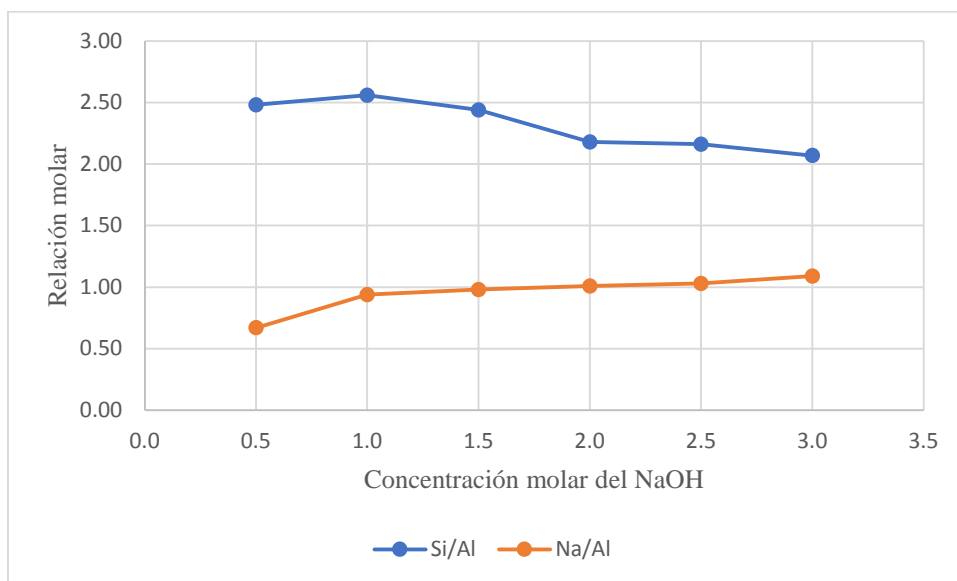


Figura 6.27. Relaciones molares Si/Al y Na/Al

Para poder racionalizar la disminución de la relación molar Si/Al con el aumento de la concentración del agente mineralizador hemos representado en la Figura 6.28 la variación en el contenido en silicio de los diferentes materiales obtenidos. La gráfica evidencia la disminución de la concentración de silicio a medida que incrementa la molaridad del activador alcalino. Teniendo en cuenta que la relación en peso entre el residuo industrial de anodizado, el reactivo de silicio y la cantidad de agente de mineralización se mantiene constante en todas las muestras, una posible explicación a esta disminución del contenido en silicio podría encontrarse en la investigación que realizó Eikenberg (1990), quien estudió la formación de especies monoméricas y poliméricas del silicio a elevados valores de pH. También investigó la combinación de los iones silicio y sodio en un medio altamente alcalino. El investigador sostiene que al menos en el intervalo pH 10.5 a 11.3 la solubilidad del silicio incrementa significativamente debido a la hidrólisis de los enlaces siloxano en el material, con formación de especies tales como  $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_6(\text{OH})_3^{3-}$  y  $\text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_5^{3-}$ . El investigador concluye que a valores de pH mayores a 11.3 la solubilidad del silicio igualmente se incrementa al igual que es posible la combinación Na-Si. Dentro de este contexto Saneie y Yortson (1993) de su investigación inherente a la solubilidad del silicio en un medio fuertemente alcalino concluyen que el total de silicio disuelto y el consumo de iones ( $\text{OH}^-$ ) depende del pH del medio y la temperatura.



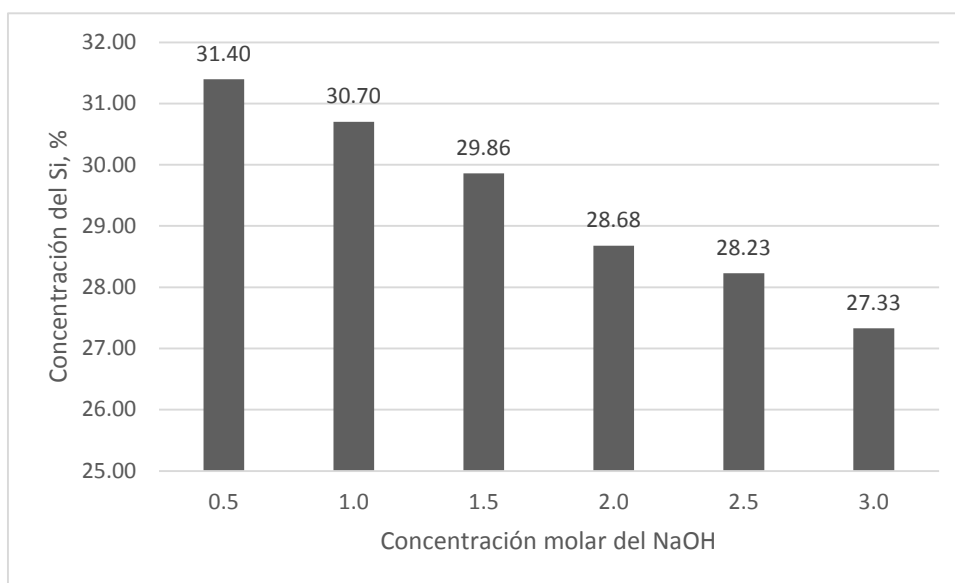


Figura 6.28. Disminución del contenido en silicio de los materiales sintetizados.

De los hallazgos descritos se podría inferir que el silicio queda disuelto en el sobrenadante durante el proceso de síntesis, ocasionando la disminución de la relación molar del Si/Al en la zeolita a medida que se incrementa la alcalinidad del medio, ya que la concentración del silicio disminuye en tanto que la concentración del aluminio no experimenta las mismas variaciones. Dentro de este contexto, Du Plesis *et al.* (2013) investigaron el aspecto relacionado con la disolución de elementos tales como el silicio y aluminio en el sobrenadante luego de la síntesis de la zeolita NaP1 a partir de cenizas volantes activadas con una solución fuertemente alcalina, 5M NaOH (pH 14.7). Los investigadores reportan la necesidad de reciclar el licor madre en donde luego de 3 operaciones de reciclaje detectaron en el sobrenadante, luego de cada reciclaje, concentraciones expresadas en ppm de Al (35.5, 34.0, 31.3), Si (7198.7, 15124.7, 16624.1), Fe (5.3, 6.9, 7.4), K (215.1, 434.6, 497.2), Na (20971.3, 25348.0, 26101.4), P (80.6, 163.5, 196.8), Ti (4.9, 11.3, 12.8), V (5.1, 9.8, 11.3). Esto demuestra que luego de cada reciclaje las concentraciones en los sobrenadantes aumentan, de lo cual concluyeron que se presenta un fenómeno acumulativo de elementos en el sobrenadante luego de cada reciclaje, siendo lo más destacado la pérdida de silicio y sodio en el líquido residual, en tanto que el aluminio acusa una acumulación mínima. También podría agregarse que valores de pH muy altos además de conducir a este fenómeno de pérdida de elementos en

el sobrenadante, generan un residuo industrial que demanda una delicada gestión ambiental para su disposición final.

### 6.3 Síntesis de Zeolita LTA

#### 6.3.1 Caracterización del silicato de sodio comercial

El silicato de sodio comercial contiene una humedad promedio de 47.98%, determinada por el método de secado gravimétrico con el equipo halógeno de secado,

Se observa que hay un aporte importante de sodio, del orden de 29.07% p/p. Además, esta fuente de silicio contribuirá con un 2,60% p/p de aluminio, contrario al silicato de sodio extrapuro utilizado en la primera parte de la investigación. El aporte en silicio será en promedio 16.18% p/p (Tabla 6.20).

Tabla 6.20  
Composición elemental del silicato de sodio comercial determinada por SEM

Elemento	%	%	%	%	Media%
O	51.92	53.38	51.79	49.56	51,66
Na	28.31	23.89	34.76	29.3	29.07
Al	3.63	2.22	2.14	2.4	2.60
Si	15.71	19.62	11.16	18.24	16.18
Cl	0.43	0.88	0.14	0.51	0.49
Total, %	100	99.99	99.99	100.01	100.00

El uso de silicato de sodio extrapuro, torna difícil el escalamiento del proyecto a nivel industrial, debido al costo de este reactivo, por esta razón se utilizó silicato de sodio comercial húmedo con lodos de anodizado húmedo, a diferentes tiempos de reacción, para investigar el efecto del agua en el proceso de síntesis. Para el enriquecimiento del residuo industrial con silicio, se tomó en cuenta los hallazgos reportados por Monzo *et al.* (2008), quien al estudiar el efecto de la adición de silicato soluble y de la temperatura de curado en la activación alcalina de metacaolín, reporta que la incorporación de una mayor cantidad de sílice soluble al medio ralentiza la formación de zeolitas. Añaden además que la temperatura de curado acelera los procesos de reacción, en general, y más específicamente la velocidad de cristalización de las zeolitas, sin embargo, existe un tope máximo, por sobre el cual, la temperatura no ejerce ningún efecto.

### 6.3.2 Resultados de síntesis de zeolita LTA muestras 1A y 1B.

#### A. Microanálisis por EDS y morfología por SEM

En la tabla 5.4 incluida en el capítulo 5, se indicó que los procesos de síntesis se realizaban a volumen constante (40 mL) y concentración constante del agente de mineralización de los precursores alcalinos, 1.5M NaOH. Se decidió utilizar esta concentración de activante alcalino para disminuir la pérdida de silicio y aluminio por disolución de estos elementos en el licor madre ocasionada por elevados valores de pH.

Los espectrogramas de las Figuras 6.29 y 6.30 muestran los elementos identificados por EDS en los materiales 1A y 1B, respectivamente. La relación molar Si/Al (1.0) es igual para las dos muestras. La relación molar Na/Si es ligeramente mayor en la muestra 1A con respecto a la relación molar Na/Al de la muestra 1B (0.68). Igualmente, la relación molar Na/Si, de la muestra 1B es ligeramente menor que el valor obtenido con la muestra 1A. Las dos muestras evidencian concentraciones menores de los cationes Mg, Ca y Fe.

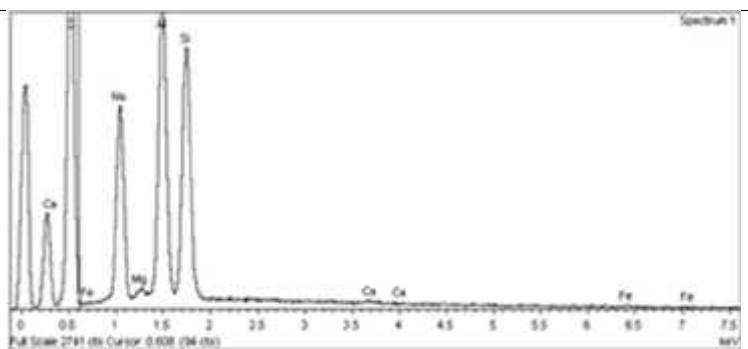
Tounsi *et al.* (2010) publica la síntesis de la zeolita Na-LTA utilizando como precursores arcilla de Tunesia y chatarra de aluminio con relación molar Si/Al de 1.08 y 1.15. La zeolita LTA, contiene, por lo tanto, el número máximo de sitios de intercambio de cationes, equilibrando la estructura de aluminio, resultado que concuerda con los obtenidos con las muestras 1A y 1B. Milton (1959) patentó para los laboratorios de la Union Carbide Corporation, la síntesis de zeolita A utilizando materias primas puras y declaró en la patente haber obtenido un aluminio silicato de sodio sintético cristalino, cuya composición expresada en términos de óxidos metálicos tiene la forma  $(0.8-1.2)\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : (1.35-2.35)\text{SiO}_2 : y\text{H}_2\text{O}$ , en donde “y” representa el número de moléculas de agua, que depende del grado de hidratación de los cristales; teniendo un arreglo de átomos tales que los ángulos de difracción del polvo de este producto son los mismos que los ángulos de difracción del material patrón de la zeolita LTA en polvo.

En el caso presente se cumplió con el protocolo de lavado del del producto al final del proceso de síntesis, obteniéndose al final de cada lavado de eliminación del exceso de

hidróxido de sodio los siguientes valores de pH del licor madre de las muestras 1A y 1B: lavado 1 (pH, 1A,12.97; 1B, 12.93), lavado 2 (pH, 1A,12.51; 1B, 12.49) y lavado 3 (pH, 1A, 12.21; 1B, 12.17). Estos valores indican que se alcanzó un valor casi constante de pH en el licor madre.

De acuerdo a la información de las tablas 6.21 y 6.22, las fórmulas de los productos sintetizados, pueden ser escritas de la forma siguiente: Zeolita LTA (muestra 1A):  $0.73\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2.08\text{SiO}_2 : y\text{H}_2\text{O}$ ; Zeolita LTA (muestra 1B):  $0.68\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2.10\text{SiO}_2 : y\text{H}_2\text{O}$ . Se observa que los coeficientes de  $\text{Na}_2\text{O}$  de 1A y de 1B tienden a ser iguales al límite inferior del rango (0.8-1.20) y los coeficientes de  $\text{SiO}_2$  de los productos 1A y 1B caen dentro del rango propuesto en la patente de la Union Carbide, con tendencia a igualarse al límite superior.

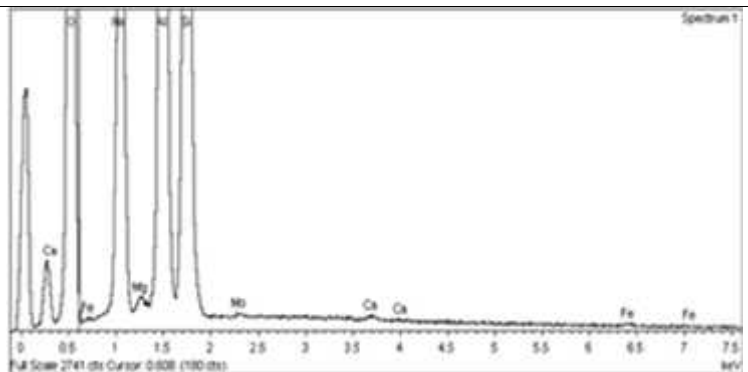
Tabla 6.21 Análisis EDS muestra 1A		
Elemento	Peso%	Atómico%
O K	44.75	57.44
Na K	12.20	10.90
Mg K	0.53	0.45
Al K	19.71	15.00
Si K	21.31	15.58
Ca K	0.53	0.27
Fe L	0.97	0.36
Total	100.00	



Si/Al, 1.04; Na/Al, 0.73 Na/Si, 0.70

Figura 6.29. Espectrograma EDS de la muestra 1A

Tabla 6.22 Análisis EDS muestra 1B		
Elemento	Peso%	Atómico%
O K	41.49	54.22
Na K	12.44	11.32
Mg K	0.27	0.23
Al K	21.29	16.49
Si K	23.21	17.27
Ca K	0.33	0.17
Fe L	0.52	0.20
Mo L	0.45	0.10
Total	100.00	



Si/Al, 1.05; Na/Al, 0.68; Na/Si, 0.65

Figura 6.30. Espectrograma EDS de la muestra 1B

En este caso los iones de  $\text{Na}^+$  balancean el defecto de carga del aluminio que ocupa posiciones tetraédricas en la estructura. Estos iones de sodio pueden ser intercambiados por otros cationes en soluciones acuosas, siempre que se cumplan determinadas condiciones de la solución.

Los cristales de la zeolita sintética LTA, presentan una geometría 3D de esférica (Dias y Do Carmo, 2006). La micrografía SEM de la Figura 6.31 corresponde a las imágenes de las muestras 1A y su replicado 1B para 4 horas de tiempo de reacción. Se observa los cristales con geometría esférica, pero no muy bien definidos. Posiblemente esto se debe al tiempo de reacción, que resulta aún corto para completar el proceso.

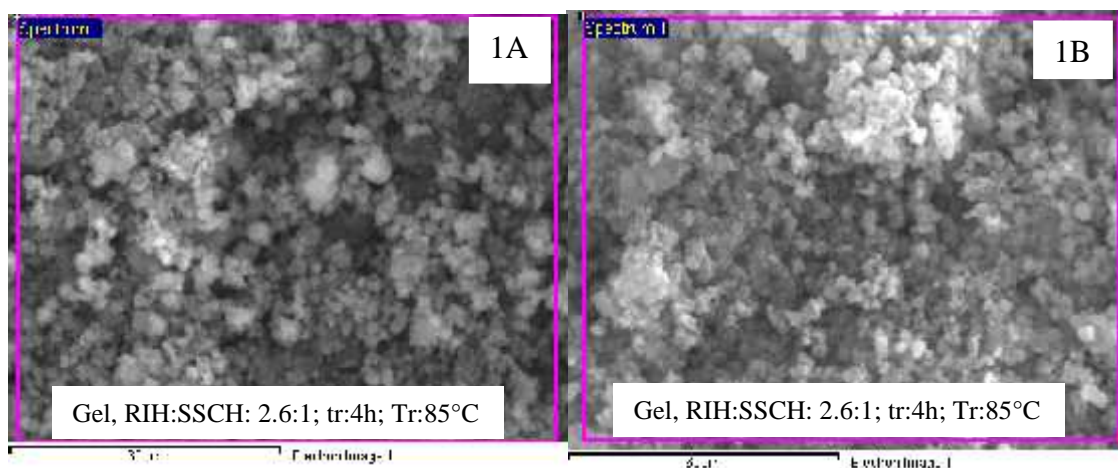


Figura 6.31. Micrografías SEM de las muestras 1A, 1B

## B. Mineralogía por DRX de las muestras 1A y 1B

La zeolita LTA puede ser definida como un aluminio-silicato cristalino sintético, teniendo un patrón de DRX (un difractograma) que se muestra en la Figura 6.32, en el que se puede observar la presencia de 11 picos de alta intensidad:  $7.20^\circ$ ,  $10.19^\circ$ ,  $12.49^\circ$ ,  $16.14^\circ$ ,  $21.72^\circ$ ,  $24.04^\circ$ ,  $27.18^\circ$ ,  $30.01^\circ$ ,  $34.26^\circ$ ,  $44.26^\circ$ ,  $47.41^\circ$ .

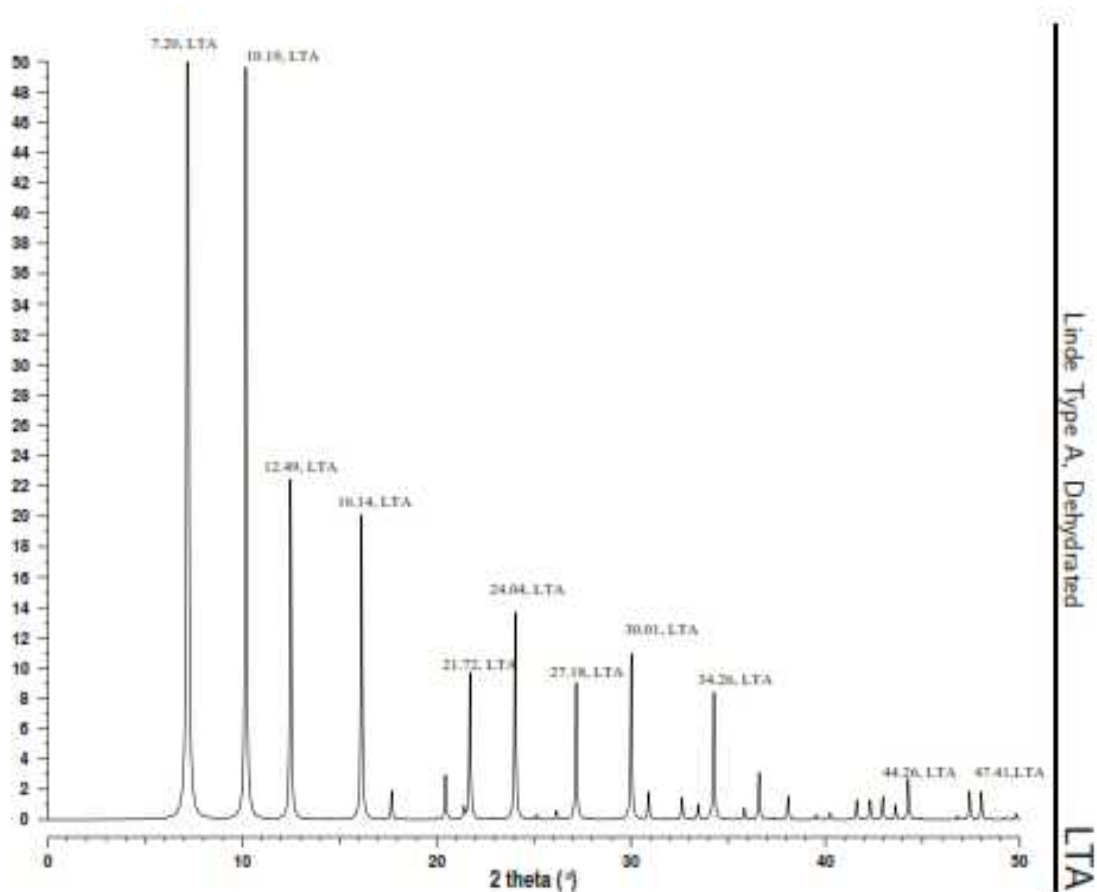


Figura 6.32. Difractograma DRX de la zeolita Linde Tipo A, Deshidratada código LTA de acuerdo con IZA (Treacy and Higgins, 2001)

La comparación de este diagrama de difracción con los diagramas de los materiales obtenidos muestras 1A y su replicado 1B (Figuras 6.33, 6.34) nos permite concluir que los materiales obtenidos siguiendo este procedimiento de síntesis corresponden con la zeolita LTA, puesto que se observa que existe una muy buena correspondencia entre los picos de la zeolita sintetizada con los de la zeolita estándar. Esta conclusión también es coherente con los resultados de las relaciones molares Si/Al y Na/Al en los materiales obtenidos.

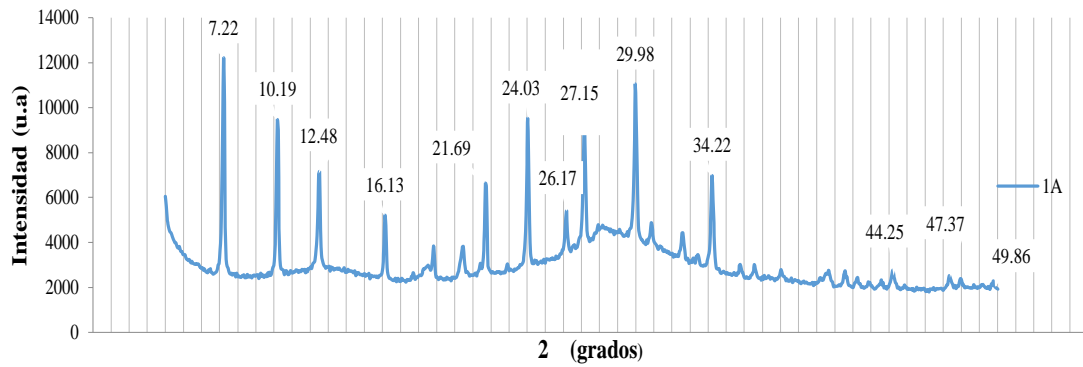


Figura 6.33. Diffractograma de DRX del material 1A, obtenido (composición detallados en la tabla 5.4). Se indican los picos principales asignables a la zeolita tipo LTA

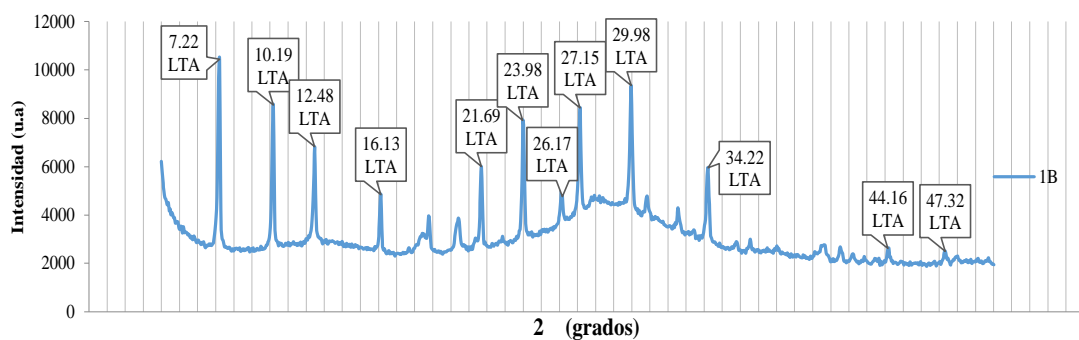


Figura 6.34. Diffractograma de DRX del material 1B, obtenido (composición detallados en la tabla 5.4). Se indican los picos principales asignables a la zeolita tipo LTA

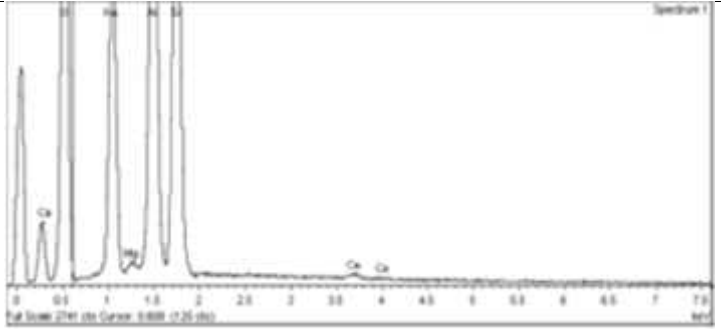
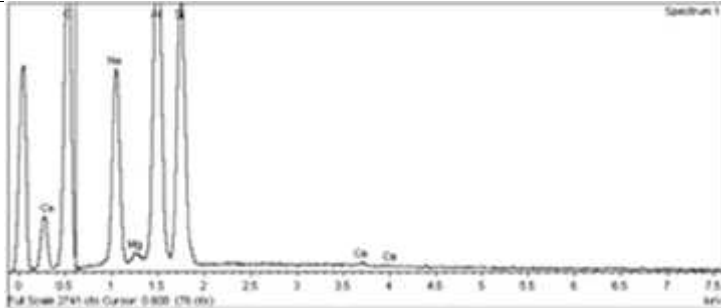
Se evidencia en la Figura 6.34 que los ángulos de difracción indexados a los picos de las muestras de la serie B son correspondientes tanto a los ángulos  $2\theta$  de la zeolita LTA patrón (Figura 6.32) como a los ángulos  $2\theta$  de las muestras iniciales serie A (Figura 6.33).

### 6.3.3 Resultados de síntesis de LTA muestras 2A y 2B.

#### A. Microanálisis por EDS y morfología por SEM

El espectrograma de la figura 6.35 muestra la identificación por EDS, además del aluminio y silicio, de los elementos Na, Mg, Ca y Fe en pequeñas proporciones, tanto en la muestra inicial como en su replicado. De la información cuantitativa de la tabla 6.24, se infiere que la relación molar Si/Al (1.04) es igual a la de las muestras 1A y 1B (1.04 y 1.05, respectivamente). La relación molar Si/Al de la muestra 2B es ligeramente menor

(0.91). Las relaciones molares Na/Al y Na/Si, se mantienen en valores menores a la unidad.

<p>Tabla 6.24 Análisis EDS muestra 2A</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Elemento</th> <th>Peso%</th> <th>Atómico%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O K</td> <td>41.11</td> <td>53.57</td> </tr> <tr> <td>Na K</td> <td>13.03</td> <td>11.82</td> </tr> <tr> <td>Mg K</td> <td>0.29</td> <td>0.25</td> </tr> <tr> <td>Al K</td> <td>22.25</td> <td>17.20</td> </tr> <tr> <td>Si K</td> <td>22.71</td> <td>16.86</td> </tr> <tr> <td>Ca K</td> <td>0.62</td> <td>0.32</td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>100</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Elemento	Peso%	Atómico%	O K	41.11	53.57	Na K	13.03	11.82	Mg K	0.29	0.25	Al K	22.25	17.20	Si K	22.71	16.86	Ca K	0.62	0.32	Total	100		
Elemento	Peso%	Atómico%																							
O K	41.11	53.57																							
Na K	13.03	11.82																							
Mg K	0.29	0.25																							
Al K	22.25	17.20																							
Si K	22.71	16.86																							
Ca K	0.62	0.32																							
Total	100																								
<p>Si/Al, 1.0; Na/Al, 0.7; Na/Si, 0.70</p>	<p>Figura 6.35. Espectrograma EDS de la muestra 2<sup>a</sup></p>																								
<p>Tabla 6.25 Análisis EDS muestra 2B</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Elemento</th> <th>Peso%</th> <th>Atómico%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O K</td> <td>40.52</td> <td>53.02</td> </tr> <tr> <td>Na K</td> <td>12.27</td> <td>11.17</td> </tr> <tr> <td>Mg K</td> <td>0.44</td> <td>0.38</td> </tr> <tr> <td>Al K</td> <td>23.76</td> <td>18.43</td> </tr> <tr> <td>Si K</td> <td>22.33</td> <td>16.65</td> </tr> <tr> <td>Ca K</td> <td>0.68</td> <td>0.36</td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>100.00</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Elemento	Peso%	Atómico%	O K	40.52	53.02	Na K	12.27	11.17	Mg K	0.44	0.38	Al K	23.76	18.43	Si K	22.33	16.65	Ca K	0.68	0.36	Total	100.00		
Elemento	Peso%	Atómico%																							
O K	40.52	53.02																							
Na K	12.27	11.17																							
Mg K	0.44	0.38																							
Al K	23.76	18.43																							
Si K	22.33	16.65																							
Ca K	0.68	0.36																							
Total	100.00																								
<p>Si/Al, 0.91; Na/Al, 0.61, Na/Si, 0.67</p>	<p>Figura 6.36. Espectrograma EDS de la muestra 2B</p>																								

De acuerdo a la información de las tablas 6.24 y 6.25 las fórmulas de los productos sintetizados pueden ser escritas de la forma siguiente: Zeolita LTA (muestra 2A):  $0.73\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2.0\text{SiO}_2 : y\text{H}_2\text{O}$ ; Zeolita LTA (muestra 2B):  $0.61\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 1.82\text{SiO}_2 : y\text{H}_2\text{O}$ . Los coeficientes de las fórmulas del producto sintetizado prácticamente son iguales a los coeficientes de los productos 1A y 1B y a su vez son similares a los coeficientes de la patente.

Los valores de Si/Al de la zeolita LTA obtenidos en esta investigación son coherentes además con los resultados obtenidos por otros investigadores a partir de precursores puros. Así, Pluth y Smith (1979), afirman que la zeolita A que sintetizaron tiene una relación molar Si/Al de 1.03, Bennet *et al.* (1983) reportan un valor de 0.94, Seff y Mellum (1984) afirma haber logrado un valor de 1.0, Blackwell *et al.* (1985) sostienen haber obtenido un valor de  $1.03 \pm 0.01$ , Hanson *et al.* (1987) declaran que su



producto evidencia una relación molar Si/Al de 1.04 y Minato *et al.* (2003), reportan una relación molar Si/Al de la zeolita A de  $1.04 \pm 0.02$  y relación molar Na/Al de  $0.21 \pm 0.11$ .

Si bien es cierto, la relación molar Si/Al se mantiene igual, la técnica de SEM muestra una diferencia clara en la forma de las partículas (micrografía de la Figura 6.37), pues este material presenta una geometría esférica más definida. Es posible que esto se deba a que el tiempo de reacción utilizado en la preparación de estas muestras ha sido el doble, 8 horas para los materiales 2A y 2B frente a las 4 horas utilizadas en la preparación de los materiales 1A y 1B. En las dos situaciones se ha mantenido constante la proporción de residuo industrial húmedo a silicato de sodio comercial húmedo (2.6:1) e igual concentración y cantidad de agente de mineralización (1.5M NaOH, 40 ml).

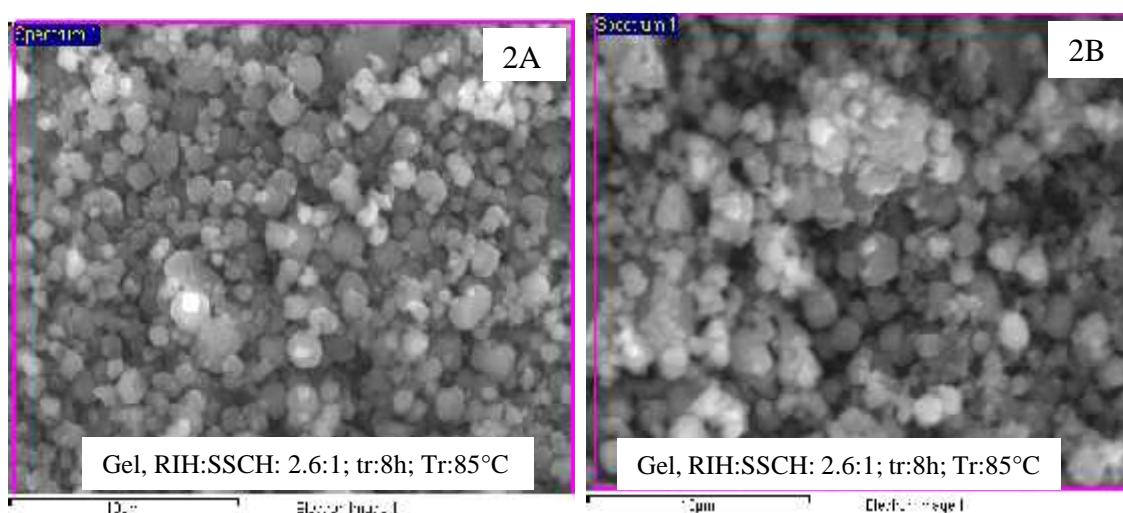


Figura 6.37. Micrografía SEM de las muestras 2A (Izquierda), 2B (derecha)

## B. Mineralogía por DRX de las muestras 2A y 2B

Incrementando el tiempo de reacción hemos observado una morfología externa más clara de los cristales del producto sintetizado. En cuanto a la mineralogía, mientras que la composición de los materiales 2A y 2B es similar a la de los productos 1A y 1B, el difractograma de los primeros aparece más limpio, sin presencia de material amorfo. De estos datos se infiere que la duplicación del tiempo de reacción de 4 a 8 horas básicamente tiene influencia en el grado de cristalinidad de los materiales obtenidos, tanto en lo que se refiere a la morfología de los cristales como a la completa cristalización de la mezcla inicial de reactivos.

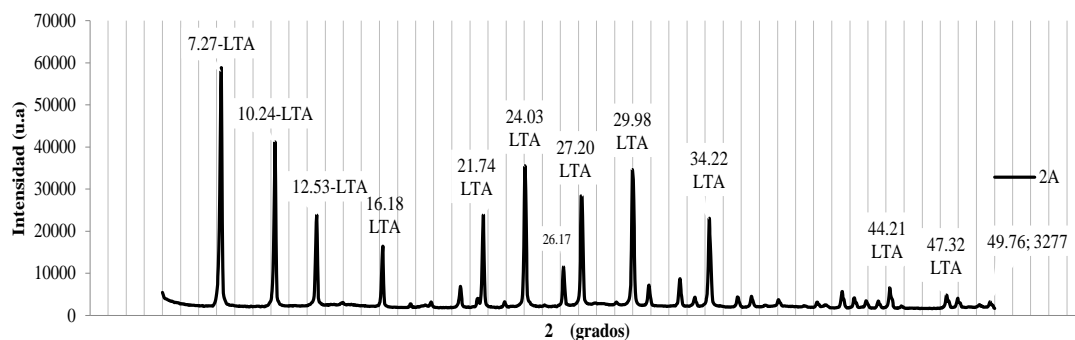


Figura 6.38. Diffractograma del material 2A, obtenido (composición detallados en la tabla 5.4). Se indican los picos principales asignables a la zeolita tipo LTA

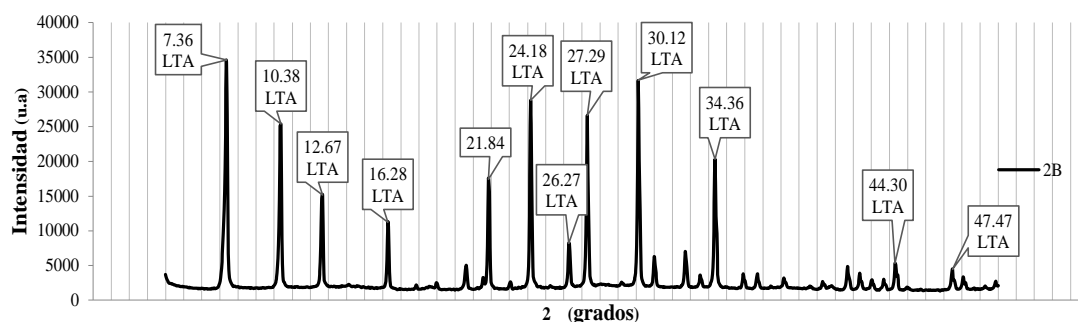


Figura 6.39. Diffractograma del material 2B, obtenido (composición detallados en la tabla 5.4). Se indican los picos principales asignables a la zeolita tipo LTA

Las figuras 6.38 y 6.39 muestran que los ángulos de difracción  $2\theta$ , del producto sintetizado código de muestra 2A y su replicado 2B, presentan ángulos de difracción correspondientes entre sí y con los ángulos de difracción de la zeolita estándar A (LTA),

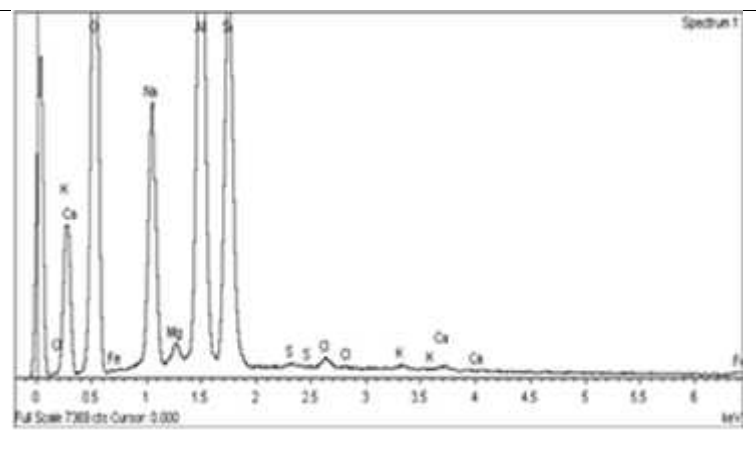
### 6.3.4 Resultados de síntesis de LTA muestras 3A y 3B.

#### A. Microanálisis por Dispersión de energías de rayos-X (EDS) y Morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la síntesis de los materiales 3A y 3B se llevaron a cabo con una relación de residuo industrial húmedo a silicato de sodio comercial húmedo de 2.6 a 1.0, pero el residuo se deshidrató hasta obtener una proporción de 0.83:1.0. El objeto de esta prueba es determinar si al reducir la humedad se lograba el mismo nivel de mineralización que en el caso de utilizar lodos húmedos.

Los espectrogramas de las figuras 6.40 y 6.41 evidencian la detección de los mismos cationes de las muestras previas y adicionalmente el potasio, en una proporción menor a 1%. La relación molar Si/Al en las muestras 3A y 3B es menor a la unidad (0.83 y 0.78, respectivamente). Esto podría interpretarse como que no se logra mineralizar totalmente el silicio y aluminio, debido a la insuficiente humedad del gel. Al tratarse de un proceso por vía húmeda el agua es importante en la mineralización de los cationes del gel de prueba. Esto conduce a pensar que no es necesario reducir la humedad del residuo industrial, sino que ingresa al proceso de síntesis con su propia humedad, lo cual favorece a un escalamiento industrial sin tener que deshidratar el residuo, que conllevaría incrementar costos, toda vez que la deshidratación es un proceso de alto consumo de energía.

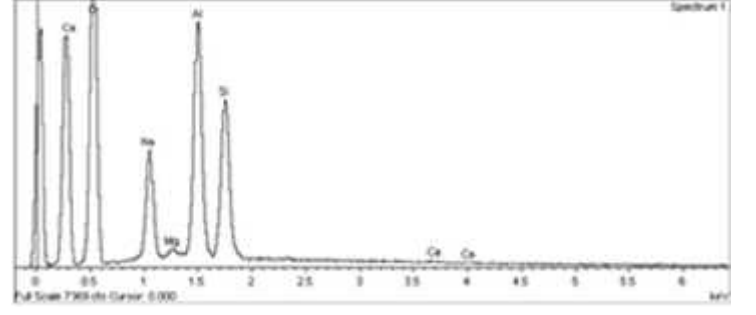
Tabla 6.26 Análisis EDS muestra 3A		
Elemento	Peso%	Atómico%
O K	51.97	64.02
Na K	12.41	10.64
Mg K	0.70	0.57
Al K	18.07	13.20
Si K	15.64	10.98
S K	0.12	0.08
Cl K	0.43	0.24
KK	0.17	0.09
Ca K	0.20	0.10
Fe K	0.28	0.10
Total	100.00	



Si/Al, 0.83; Na/Al, 0.81; Na/Si, 0.97

Figura 6.40. Espectrograma EDSEDS de la muestra 3<sup>a</sup>

Tabla 6.27 Análisis EDS muestra 3B		
Elemento	Peso%	Atómico%
O K	57.87	69.13
Na K	11.38	9.46
Mg K	0.56	0.44
Al K	16.56	11.73
Si K	13.48	9.17
Ca K	0.16	0.08
Total	100.00	



Si/Al, 0.78; Na/Al, 0.81; NA/Si, 0.99

Figura 6.41. Espectrograma EDSEDS de la muestra 3B

Utilizando los valores de las tablas 6.26 y 6.27 las fórmulas de los productos resultantes pueden ser escritas para 3A:  $0.81\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:1.66\text{SiO}_2:y\text{H}_2\text{O}$  y para 3B:  $0.81\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:1.56\text{SiO}_2:y\text{H}_2\text{O}$ . En los dos casos el coeficiente de  $\text{Na}_2\text{O}$  cae dentro del rango de la patente con tendencia a ubicarse en el límite inferior y, los coeficientes del

óxido de aluminio se ubican en el rango de la patente con tendencia al límite inferior del rango establecido en la patente.

Las imágenes de SEM de las muestras 3A y 3B (Figura 6.42) reflejan que existen cristales con tendencia a la geometría esférica, pero se pierde definición de forma, pues aparecen grupos de cristales en forma de racimos y sin cristales individuales claramente definidos. Esto puede atribuirse a la reducción de la relación molar Si/Al a valores menores a la unidad, a causa de la incompleta mineralización de los precursores de la formación de zeolitas.

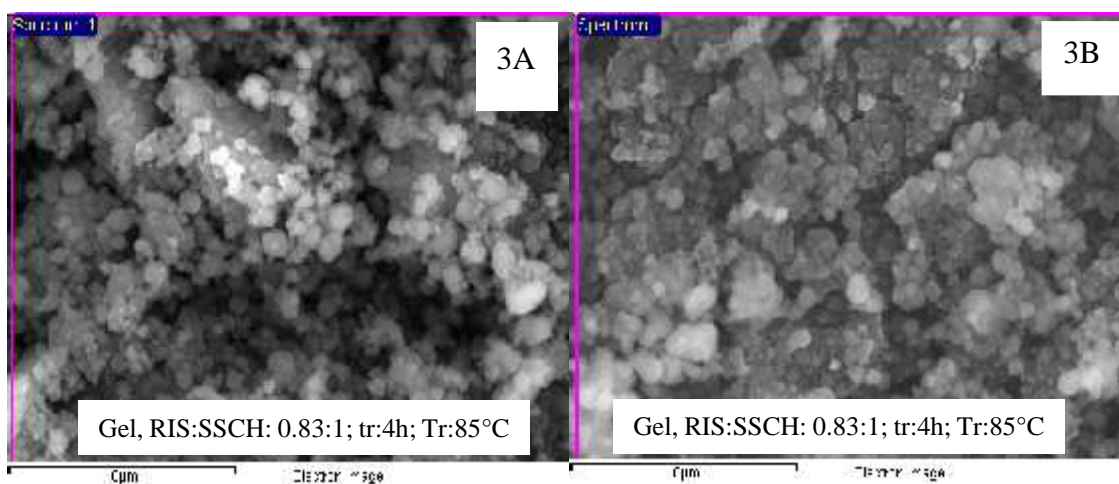


Figura 6.42. Micrografía SEM de las muestras 3A y 3B

La muestra de residuo industrial de anodizado para el tercer grupo de ensayos es el mismo peso utilizado para el primero y segundo grupo de ensayos, pero deshidratada (2.6 g de muestra húmeda deshidratada, 0.81 g). Se colige que al restarle la cantidad de agua a la mezcla de síntesis y bajo las mismas condiciones de agente de mineralización (NaOH, 1.5M; 40 mL; 4 horas tiempo de reacción y 85°C temperatura de reacción), la mineralización de los precursores de la formación de zeolitas, no alcanza el nivel necesario para generar un producto con morfología externa esférica similar a los productos 1A, 1B, 2A y 2B. La conclusión se orienta a pensar que es necesario utilizar el residuo industrial húmedo, lo cual es positivo pues no es necesario acondicionar el lodo para que pueda ser utilizado como materia prima en los procesos de síntesis de zeolitas.

## B. Mineralogía por DRX de las muestras 3A y 3B

A pesar de que las imágenes de SEM de la Figura 6.42 no evidencian una bien definida morfología externa de los cristales, los difractogramas de los productos sintetizados, códigos 3A y 3B (Figuras 6.43 y 1.44), presentan ángulos de difracción correspondientes a los del producto estándar de zeolita A (LTA).

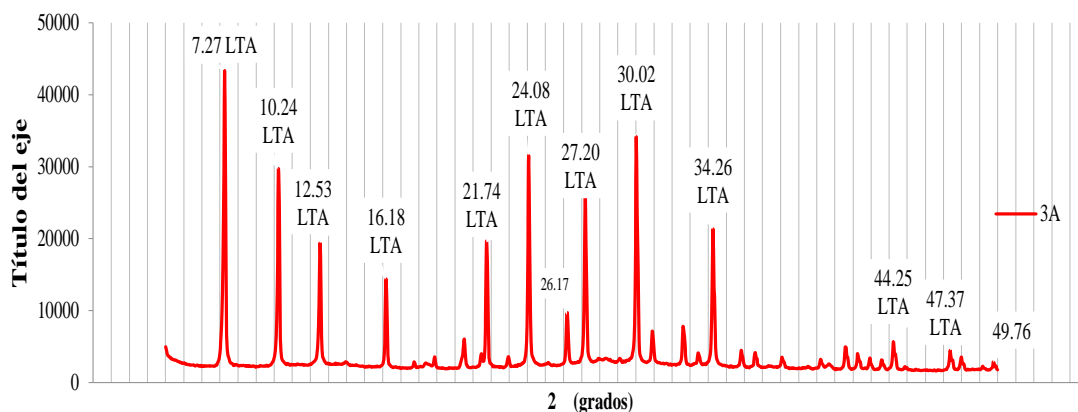


Figura 6.43. Difractograma del material 3A, obtenido (composición detallados en la tabla 5.4). Se indican los picos principales asignables a la zeolita LTA

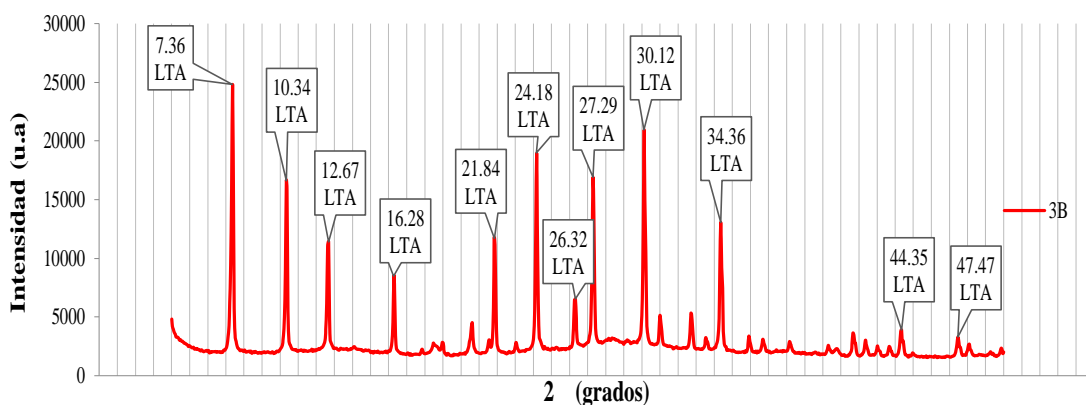


Figura 6.44. Difractograma del material 3B, obtenido (composición detallados en la tabla 5.4). Se indican los picos principales asignables a la zeolita LTA

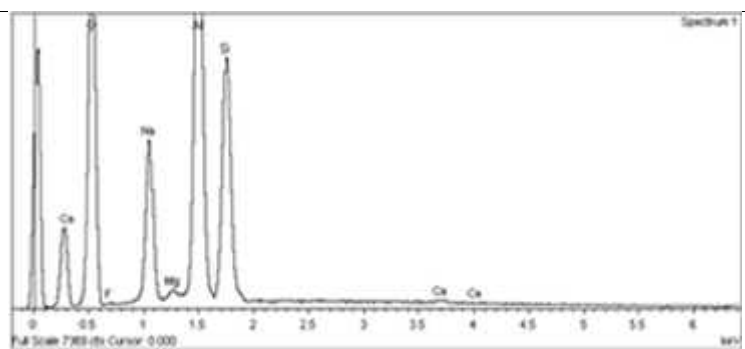
Los difractogramas de las Figuras 6.43 y 6.44 demuestran que los productos 3A y 3B presentan ángulos de difracción correspondientes entre sí, correspondientes con los productos de las dos primeras series y con la zeolita sintética estándar, A código LTA.

### 6.3.5 Resultados de síntesis de zeolita LTA, muestras 4A y 4B.

#### A. Microanálisis por EDS y morfología por SEM

Los espectros EDS de las Figuras 6.45 y 6.46, presentan los cationes detectados en los productos 4A y 4B, cuyas concentraciones se indican en las tablas 6.28 y 6.29, en las que se observa que las concentraciones de aluminio subieron significativamente, esto debido al incremento en la proporción de lodo de anodizado de aluminio respecto al silicato de sodio comercial. De acuerdo a estos resultados las fórmulas de los productos 4A y 4B pueden escribirse para 4A:  $0.61\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:1.36\text{SiO}_2:y\text{H}_2\text{O}$  y para 4B:  $0.77\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:1.60\text{SiO}_2:y\text{H}_2\text{O}$ . En los dos casos la fracción molar del óxido de sodio al óxido de aluminio es ligeramente menor que el rango propuesto para el producto patentado, en tanto que la fracción molar del óxido de silicio al óxido de aluminio se ubica dentro del rango propuesto para el producto patentado.

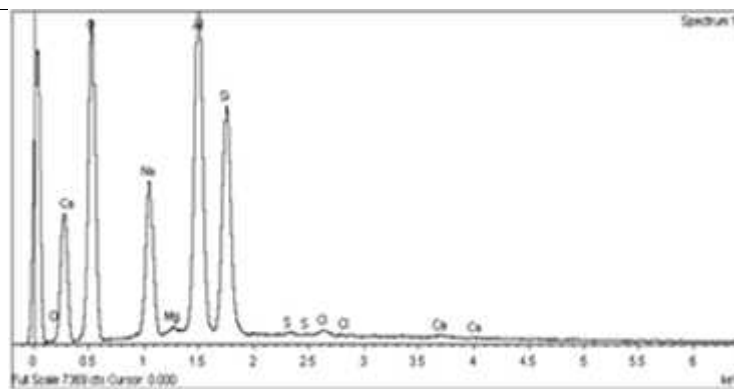
Tabla 6.28 Análisis EDS muestra 4A		
Elemento	Peso%	Atómico%
O K	51.12	63.00
F K	1.08	1.12
Na K	10.97	9.40
Mg K	0.40	0.33
Al K	21.26	15.54
Si K	14.97	10.51
Ca K	0.20	0.10
Total	100.00	



Si/Al, 0.68; Na/Al, 0.61 ; Na/Si, 0.89

Figura 6.45. Espectograma EDSEDS de la muestra 4<sup>a</sup>

Tabla 6.29 Análisis EDS muestra 4B		
Elemento	Peso%	Atómico%
O K	52.08	64.05
Na K	12.30	10.52
Mg K	0.34	0.28
Al K	18.83	13.73
Si K	15.67	10.98
S K	0.23	0.14
Cl K	0.38	0.21
Ca K	0.17	0.08
Totals	100.00	



Si/Al, 0.80; Na/Al, 0.77; Na/Si, 0.96

Figura 6.46. Espectograma EDSEDS de la muestra 4B

Las imágenes de SEM de la Figura 6.47 evidencian que no existe una forma definida de los cristales. Esto puede deberse a un exceso de aluminio en relación al silicio.

Las variaciones en las proporciones molares evidenciadas en las fórmulas de los dos productos pueden ser las responsables de la falta de definición en la geometría de los cristales.

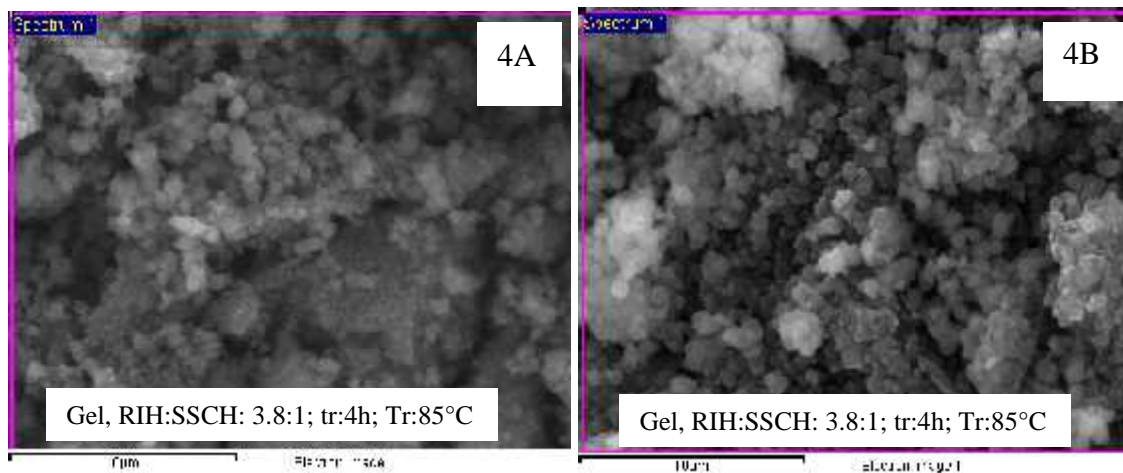


Figura 6.47. Micrografía SEM de las muestras 4A (izquierda), 4B (derecha)

La ausencia de forma definida de los cristales al sintetizar una zeolita con la relación en peso lodo húmedo a silicato de sodio comercial húmedo (3.8:1) plantea la conclusión de que, con las características del lodo de anodizado de aluminio que se ha utilizado en la presente investigación, la combinación ideal de lodo a silicato (húmedos) es 2.6:1 en peso. Este factor es de extrema importancia a la hora de escalar el proyecto a un nivel industrial.

## B. Mineralogía por DRX de las muestras 4A y 4B

Los difractogramas de los productos 4A y 4B de las Figuras 6.48 y 6.49, muestran que estos materiales presentan picos de difracción con valores de  $2\theta$  similares a los de la zeolita sintética estándar A código LTA. Sin embargo, de nuevo en ese caso los diagramas de difracción muestran una línea base bastante ondulada que supone la presencia de una importante proporción de material amorfo. Esta presencia de material amorfo, en concordancia con la peor apariencia externa de los granos formados, puede indicar que parte de los lodos han quedado sin reaccionar y que, por tanto, la proporción de los reactivos en la mezcla inicial no es la más adecuada.

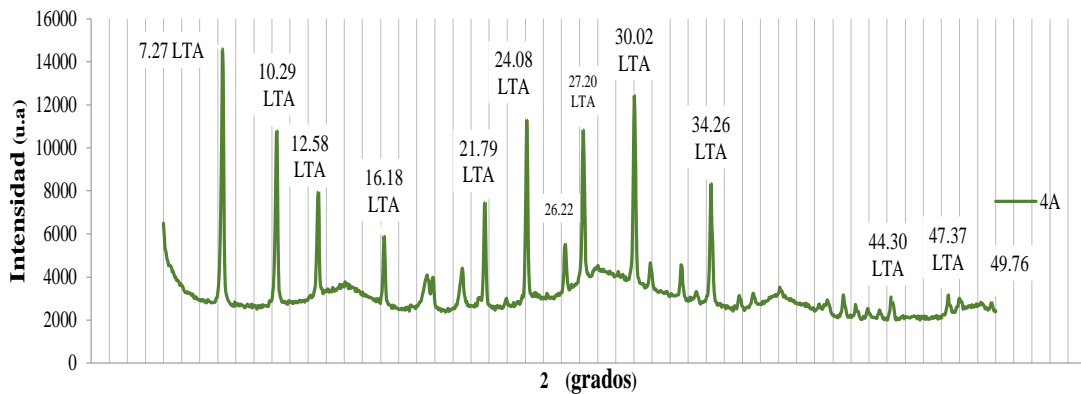


Figura 6.48. Difractograma del material 4A, obtenido (composición detallados en la tabla 5.4). Se indican los picos principales asignables a la zeolita tipo LTA

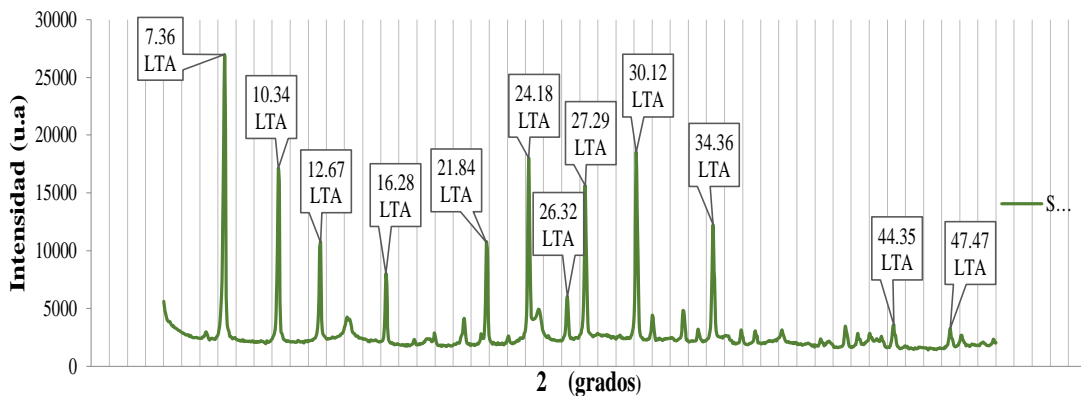


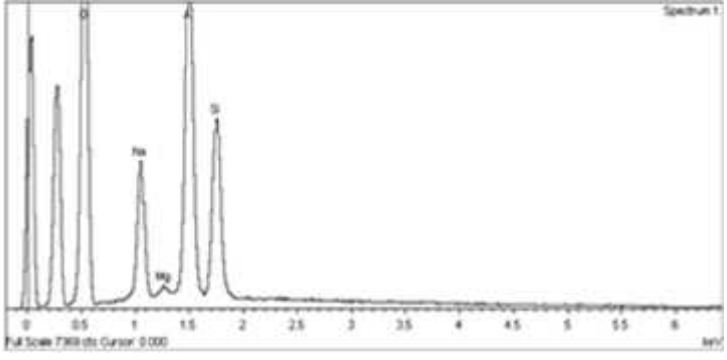
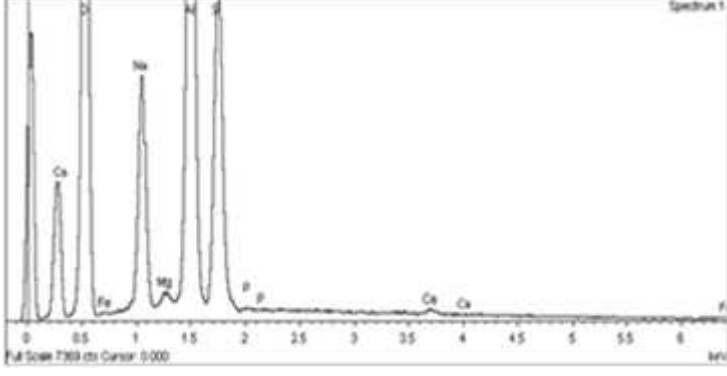
Figura 6.49. Difractograma del material 4B, obtenido (composición detallados en la tabla 5.4). Se indican los picos principales asignables a la zeolita LTA

### 6.3.6 Resultados de síntesis de zeolita LTA, muestras 5A y 5B.

#### A. Microanálisis por EDS y morfología por SEM

Con base en la información presentada en las tablas 6.30 y 6.31, la ecuación química del producto sintetizada puede ser escrita para la muestra 5A:  $0.71\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:1.28\text{SiO}_2: y\text{H}_2\text{O}$  y para 5B:  $0.63\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:1.24\text{SiO}_2: y\text{H}_2\text{O}$



<p>Tabla 6.30 Análisis EDS muestra 5A</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Elemento</th> <th>Peso%</th> <th>Atómico%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O K</td> <td>57.65</td> <td>68.91</td> </tr> <tr> <td>Na K</td> <td>11.17</td> <td>9.30</td> </tr> <tr> <td>Mg K</td> <td>0.53</td> <td>0.42</td> </tr> <tr> <td>Al K</td> <td>18.35</td> <td>13.00</td> </tr> <tr> <td>Si K</td> <td>12.29</td> <td>8.37</td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>100.00</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Elemento	Peso%	Atómico%	O K	57.65	68.91	Na K	11.17	9.30	Mg K	0.53	0.42	Al K	18.35	13.00	Si K	12.29	8.37	Total	100.00		 <p>Figura 6.50. Espectrograma EDSEDS de la muestra 5<sup>a</sup></p>									
Elemento	Peso%	Atómico%																													
O K	57.65	68.91																													
Na K	11.17	9.30																													
Mg K	0.53	0.42																													
Al K	18.35	13.00																													
Si K	12.29	8.37																													
Total	100.00																														
<p>Si/Al, 0.64; Na/Al, 0.71 ; Na/Si, 1.10</p>																															
<p>Tabla 6.31 Análisis EDS muestra 5B</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Elemento</th> <th>Peso%</th> <th>Atómico%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O K</td> <td>54.19</td> <td>65.99</td> </tr> <tr> <td>Na K</td> <td>11.08</td> <td>9.39</td> </tr> <tr> <td>Mg K</td> <td>0.45</td> <td>0.36</td> </tr> <tr> <td>Al K</td> <td>20.52</td> <td>14.82</td> </tr> <tr> <td>Si K</td> <td>13.25</td> <td>9.19</td> </tr> <tr> <td>P K</td> <td>0.12</td> <td>0.08</td> </tr> <tr> <td>Ca K</td> <td>0.22</td> <td>0.11</td> </tr> <tr> <td>Fe K</td> <td>0.17</td> <td>0.06</td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td>100.00</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Elemento	Peso%	Atómico%	O K	54.19	65.99	Na K	11.08	9.39	Mg K	0.45	0.36	Al K	20.52	14.82	Si K	13.25	9.19	P K	0.12	0.08	Ca K	0.22	0.11	Fe K	0.17	0.06	Totals	100.00		 <p>Figura 6.51. Espectrograma EDS de la muestra 5B</p>
Elemento	Peso%	Atómico%																													
O K	54.19	65.99																													
Na K	11.08	9.39																													
Mg K	0.45	0.36																													
Al K	20.52	14.82																													
Si K	13.25	9.19																													
P K	0.12	0.08																													
Ca K	0.22	0.11																													
Fe K	0.17	0.06																													
Totals	100.00																														
<p>Si/Al, 0.62; Na/Al, 0.63; Na/Si, 1.02</p>																															

El coeficiente del óxido de sodio para los dos casos es menor que el límite inferior del rango de la patente (0.8-1.2; versus 0.71-0.63). El coeficiente del óxido de silicio en los dos casos es menor que el propuesto para el producto patentado (1.35-2.35 versus 1.18, 1.24).

Las ecuaciones teóricas de la Patente de Milton ( $[0.8-1.2]Na_2O : Al_2O_3 : [1.35-2.35]SiO_2 : yH_2O$ ) (Milton, 1959) de Union Carbide y la planteada posteriormente por Weber ( $[0.8-1.2]Na_2O : Al_2O_3 : [1.65-2.05]SiO_2 : [0.6]H_2O$ ) (Weber, 1962) de la Bayer, resultante de combinar reactantes puros, coinciden en el coeficiente del óxido de sodio, pero el rango del coeficiente del óxido de silicio planteado por el investigador de Bayer es más estrecho que el planteado por Union Carbide. Las ecuaciones de los productos serie 1 y serie 2 encajan perfectamente con el coeficiente de  $SiO_2$  de la patente de Bayer, según se observa en la comparación de fórmulas deducidas en la presente investigación y las patentadas por Bayer y presentadas en la tabla 6.32.

Tabla 6.32  
Resumen de las fórmulas teóricas de los productos sintetizados

Producto	Fórmulas teóricas de la presente investigación
1A	0.70Na <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.0SiO <sub>2</sub> : yH <sub>2</sub> O
1B	0.68Na <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.10SiO <sub>2</sub> : yH <sub>2</sub> O
2A	0.73Na <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.08SiO <sub>2</sub> : yH <sub>2</sub> O
2B	0.61Na <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.82SiO <sub>2</sub> : yH <sub>2</sub> O
3A	0.81Na <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.66SiO <sub>2</sub> : yH <sub>2</sub> O
3B	0.81Na <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.56SiO <sub>2</sub> : yH <sub>2</sub> O
4A	0.61Na <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.36SiO <sub>2</sub> : yH <sub>2</sub> O
4B	0.77Na <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.60SiO <sub>2</sub> : yH <sub>2</sub> O
5A	0.71Na <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.28SiO <sub>2</sub> : yH <sub>2</sub> O
5B	0.63Na <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.24SiO <sub>2</sub> : yH <sub>2</sub> O

La síntesis de los productos 5A y 5B se la realizó aplicando la misma relación en peso de residuo húmedo a silicato de sodio húmedo (3.8:1), pero se duplicó el tiempo de reacción. Sin embargo, la geometría superficial de los cristales no mejoró, pues según lo muestran las imágenes electrónicas de la figura 6.52 no se tiene formas geométricas definidas, sino más bien, formas heterogéneas.

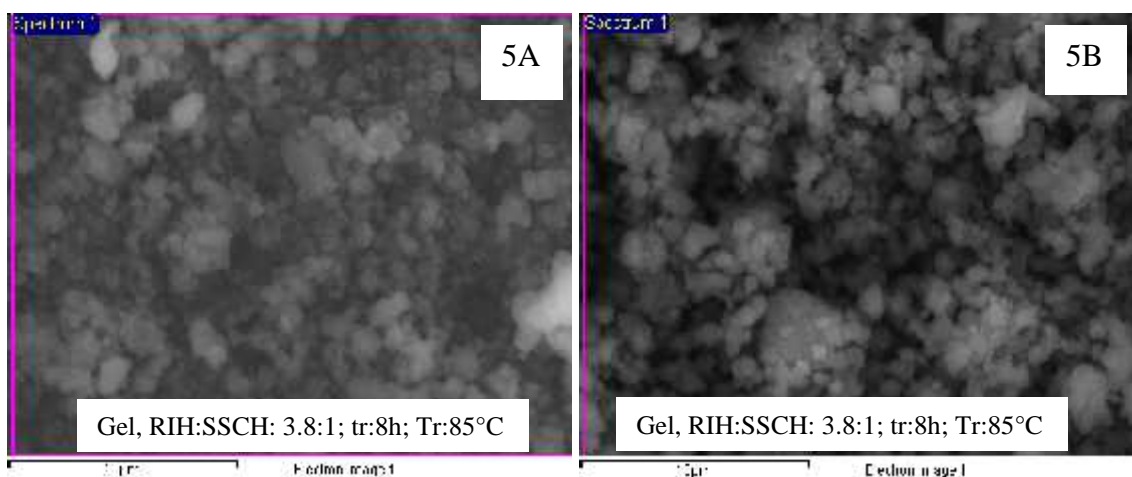


Figura 6.52. Micrografía SEM de las muestras 5A y 5B

Este resultado corrobora el planteamiento hecho para el caso de los productos 4A y 4B, esto es que aparentemente la mezcla adecuada de residuo industrial a silicato de las características utilizadas en la presente investigación no es la utilizada en los materiales 4 y 5 (A y B) sino la de 2.6:1, utilizada en la síntesis de los materiales 1 y 2 (A y B)

## B. Mineralogía por DRX de las muestras 5A y 5B

El resultado de mineralogía de los productos 5A y 5B corrobora el resultado obtenido en la síntesis de los materiales 4A y 4B, es decir que, si bien los picos de difracción que se obtienen corresponden a la zeolita tipo LTA, ambos diagramas muestran una línea base ondulado prueba de la presencia de una importante proporción de material amorfo.

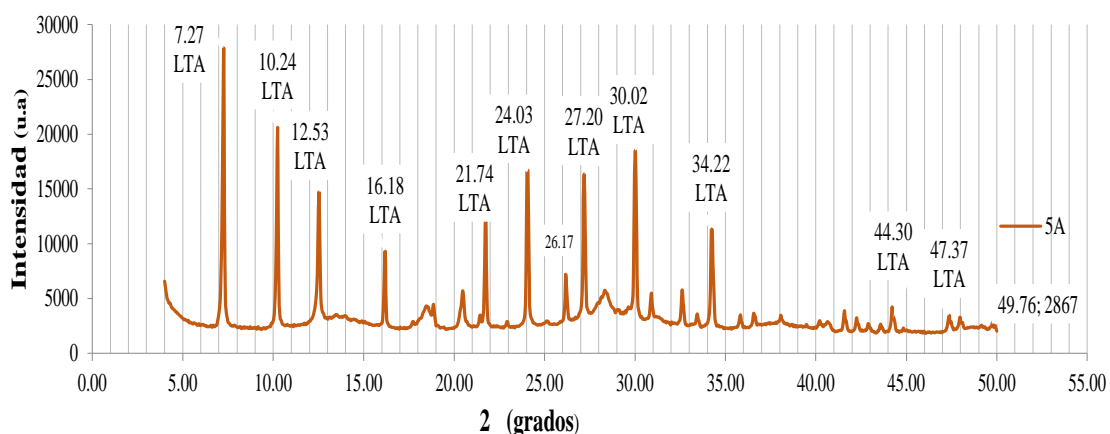


Figura 6.53. Diffractograma XRD del material 5A, obtenido (composición detallados en la tabla 5.4). Se indican los picos principales asignables a la zeolita tipo LTA

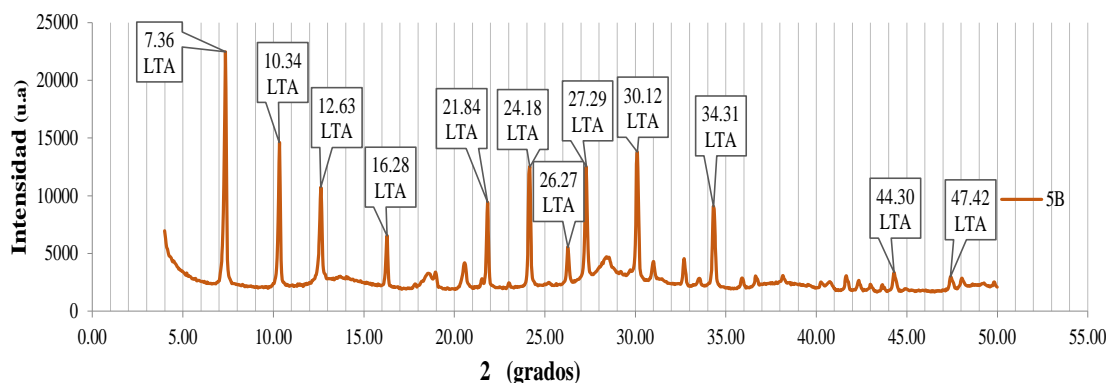


Figura 6.54. Diffractograma XRD del material 5B, obtenido (composición detallados en la tabla 5.4). Se indican los picos principales asignables a la zeolita LTA

## 6.4 Evaluación comparativa de los resultados de mineralogía para todos los productos sintetizados con las zeolitas estándar.

### 6.4.1 Zeolita NaP1

La figura 6.55 evidencia muy buena correspondencia de ángulos de difracción entre zeolitas NaP1 sintetizadas y NaP1 estándar.

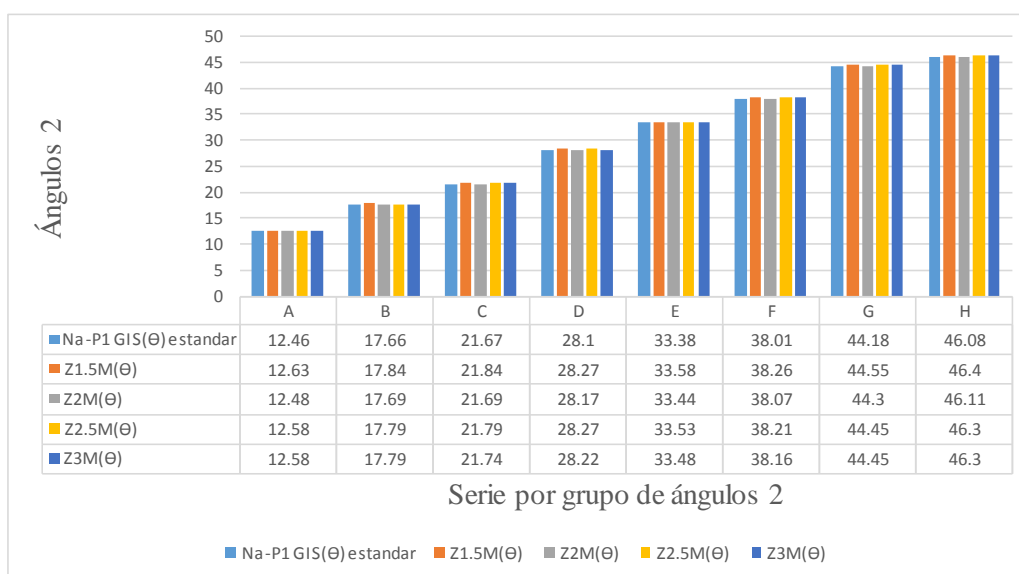


Figura 6.55. Ángulos de difracción de las zeolitas NaP1 sintetizadas comparados con los ángulos de difracción de la zeolita NaP1 estándar

### 6.4.2 Zeolita LTA.

Los resultados de los ángulos de difracción de los productos sintetizados comparado con los ángulos de difracción de la zeolita estándar A código LTA, revelan que existe una trazabilidad de valores tanto entre todos los productos sintetizados como entre éstos y los ángulos de difracción de la zeolita A código LTA deshidratada sintética (Tabla 6.33). Esto permite concluir que en todos los casos se ha conseguido sintetizar la zeolita A código LTA. La correspondencia de ángulos se visualiza objetivamente en la figura 6.56.

Tabla 6.33

Picos de las zeolitas sintetizadas comparados con los picos de la zeolita tipo LTA deshidratada.

2 (°) Zeolitas sintetizadas					2 (°)
1A	2A	3A	4A	5A	LTA deshidratada patrón
7,22	7,27	7,27	7,27	7,27	7,20
10,19	10,24	10,24	10,29	10,24	10,19
12,48	12,53	12,53	12,58	12,53	12,49
16,13	16,18	16,18	16,18	16,18	16,14
21,69	21,74	21,74	21,79	21,74	21,72
					21,72
24,03	24,03	24,08	24,08	24,03	24,04
26,17	26,17	26,17	26,22	26,17	26,17
27,15	27,20	27,20	27,20	27,20	27,18
29,98	29,98	30,02	30,02	30,02	30,01
					30,01
34,22	34,22	34,26	34,22	34,22	34,26
44,25	44,21	44,25	44,30	44,30	44,26
47,37	47,32	47,37	47,37	47,37	47,41
					47,41
49,86	49,76	49,76	49,76	49,76	49,82

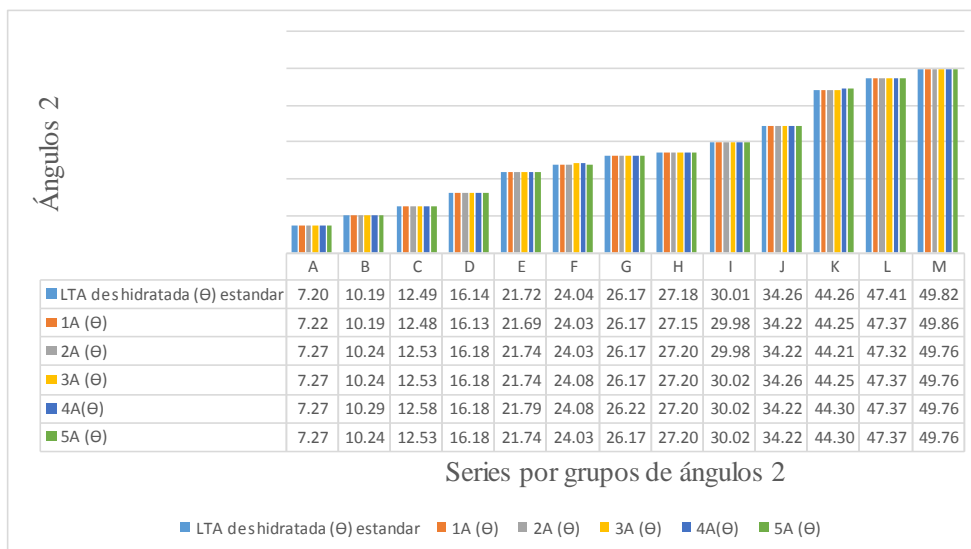


Figura 6.56. Ángulos de difracción de las zeolitas LTA sintetizadas comparados con los ángulos de difracción de la zeolita LTA estándar

La Figura 6.57 reúne todos los difractogramas de los productos sintetizados en la primera corrida de ensayos (Serie A) en las condiciones detalladas en la tabla 5.4 y la Figura 6.58 recoge los difractogramas correspondientes a los materiales de la serie B, replica de los anteriores. En estos diagramas se han señalado los picos que corresponden a los picos más intensos de la zeolita A (LTA) utilizados en la tabla comparativa Tabla

6.33, pero los demás picos de menor intensidad también se pueden asignar a esta zeolita (comparar con la Figura 6.32 que se refiere a la zeolita LTA deshidratada estándar).

Sin embargo, hay diferencias importantes entre los diferentes materiales obtenidos. En términos de morfología los mejores resultados se obtuvieron con una relación en peso de residuo anódico a silicato comercial de 2.6:1 (w/w), produciéndose solo una mejora en la definición de la forma de los cristales cuando la síntesis se lleva a cabo con las mismas proporciones de reactivos, pero con el doble de tiempo, esto es pasando de 4 horas (sólidos 1A y 2A) a 8 horas (sólidos 2A y 2B), a las mismas condiciones de temperatura de reacción (85°C), agente de mineralización 1.5M. Las otras variaciones en los parámetros de síntesis, deshidratación del lodo (3A y 3B) o aumento de la proporción de lodo a silicato (4A y 4B, 4h); (5A y 5B, 8h) no producen mejora substancial en la morfología externa de los cristales, siendo necesario evaluar el costo beneficio de lograr una mínima mejora en la forma de los cristales versus el costo que implica duplicar el tiempo de reacción.

De forma similar, también en los diagramas de difracción aparecen diferencias importantes no ya en los picos de difracción que, como he comentado antes corresponden en todos los casos a la zeolita tipo LTA, sino en la forma de la línea base que denota la presencia en los materiales 1, 4 y 5 (A y B) una importante proporción de material amorfo. Tan solo el material 3A (y en menor grado el material 3B) un grado de cristalinidad similar al de los materiales 2A y 2B.

Esto conduce a pensar, por una parte, que utilizar lodo de anodizado deshidratado no favorece especialmente a la síntesis, lo cual evita deshidratar el residuo industrial que conllevaría un costo muy alto por consumo de energía, en caso de escalamiento industrial. Igualmente, no es necesario deshidratar el silicato de sodio comercial, validándose por la tanto la proporción 2.6:1 g/g (lodo industrial húmedo a silicato de sodio comercial húmedo).

Por otra parte, parece que las mejores condiciones de síntesis conllevan un periodo de calefacción mayor. Sin embargo, en caso de escalamiento el duplicar el tiempo en una de las operaciones unitarias puede incrementar substancialmente el costo, por lo que, sería interesante llevar a cabo síntesis en las que se barrieran las condiciones del tiempo de

síntesis entre las 4h de los materiales 1A y 1B y las 8h de los materiales 2A y 2B para intentar reducir al máximo el tiempo de reacción sin comprometer la calidad de la zeolita obtenida. Esto podría abaratar costos y mejorar productividad.



Figura 6.57. Comparación de los difractogramas XRD de los materiales obtenidos 1A, 2A, 3A, 4A y 5A, respectivamente de arriba hacia abajo (composición detallados en la tabla 5.4). Se indican los picos principales asignables a la zeolita tipo LTA.

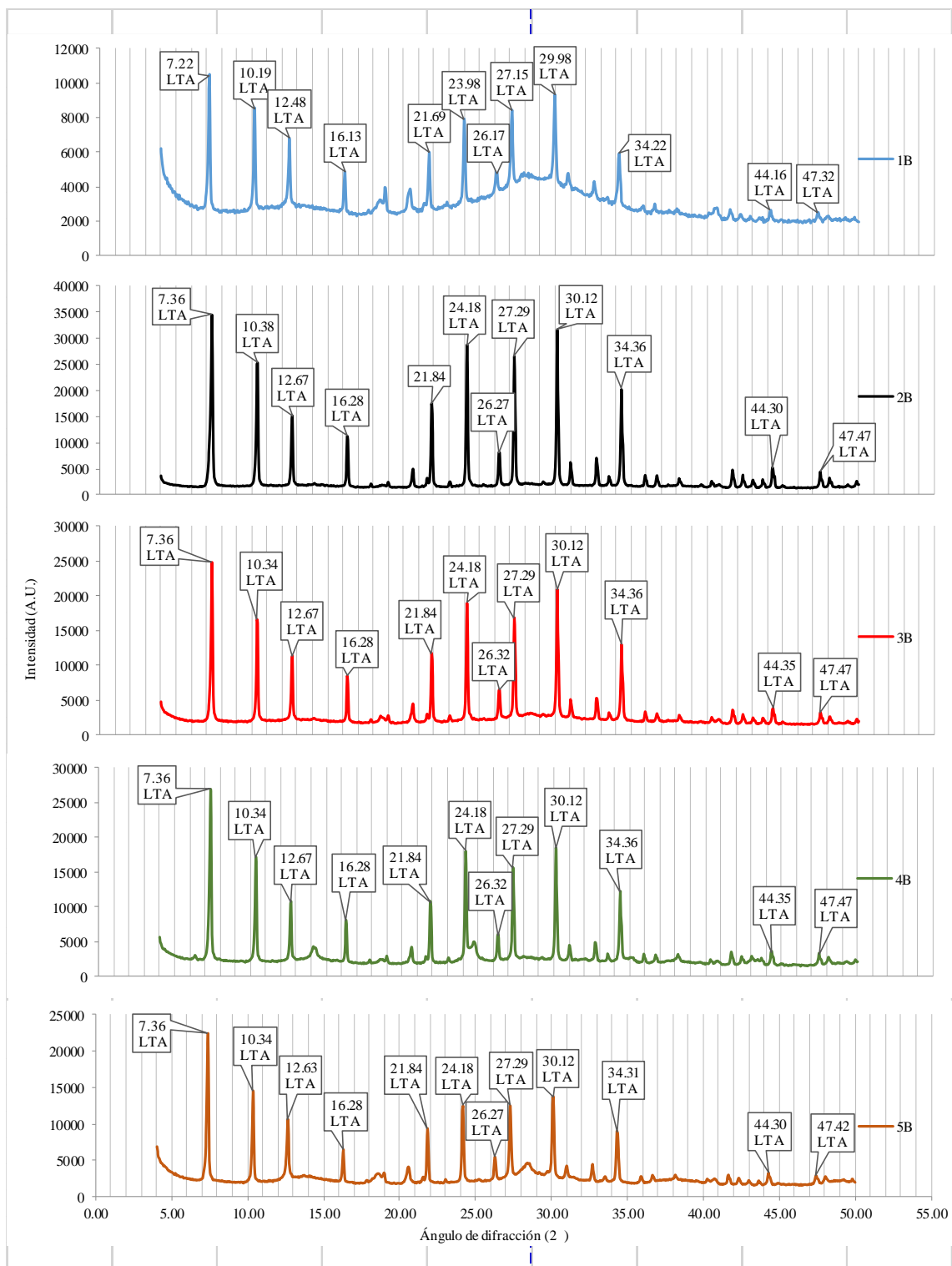


Figura 6.58. Comparación de los difractogramas XRD de los materiales obtenidos 1B, 2B, 3B, 4B y 5B, respectivamente de arriba hacia abajo (composición detallados en la tabla 5.4). Se indican los picos principales asignables a la zeolita tipo LTA.



## 6.5 Capacidad de intercambio catiónico de la zeolita Linde Tipo A (LTA) sintetizada

Las zeolitas Linde Tipo A (LTA), correspondientes a los códigos 1A y 2A, con relación molar Si/Al igual a 1 se utilizaron para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico, tanto de los cationes sodio, potasio, calcio y magnesio como del amonio, siguiendo el procedimiento detallado en el capítulo 5. Para evaluar estadísticamente los resultados obtenidos se calculó el coeficiente de variación y finalmente se determinó la desviación estándar relativa. Estas dos zeolitas se sintetizan bajo los mismos parámetros, siendo la única diferencia el tiempo de reacción. Así, mientras la zeolita 1A se sintetiza a un tiempo de reacción de 4 horas, la 2A se sintetiza a 8 horas de tiempo de reacción. Como se observó previamente estos dos productos presentan geometrías esféricas definidas, a diferencia del resto de productos.

Tabla 6.34  
CIC-Na zeolita 1A

Réplica	CIC Na meq/100 g
1	394.8
2	465.9
3	467.8
4	536.1
	57.7
media	466.2
%CV <sup>1</sup>	12.4%
%DER <sup>2</sup>	466.2±12.4%

Tabla 6.35  
CIC-K zeolita 1A

Réplica	CIC K meq/100 g
1	0.86
2	0.78
3	0.70
4	0.70
	0.08
media	0.62
%CV	12.8%
%DER	0.62±12.8%

Tabla 6.36  
CIC-Ca zeolita 1A

Replica	CIC Ca meq/100 g
1	8.3
2	9.6
3	10.3
4	12.7
	1.85
media	10.2
%CV	18.1%
%DER	10.2±18.1%

<sup>1</sup>Coefficiente de variación

<sup>2</sup>Desviación estándar relativa

Tabla 6.37  
CIC-Mg zeolita 1A

Replica	CIC Mg meq/100 g
1	4.9
2	4.1
3	3.6
4	4.3
	0.58
media	4.2
%CV	13.7%
%DER	4.2±13.7%

Tabla 6.38  
CIC-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> zeolita 1A

Replica	CIC NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> meq/100 g
1	320.0
2	348.5
3	386.9
4	357.0
	27.5
media	353.1
%CV	7.8%
%DER	353.1±7.8%

Tabla 6.39  
CIC Na zeolita 2A

Réplica	CIC Na meq/100 g
1	347.0
2	385.8
3	419.8
4	532.6
	79.9
media	421.3
%CV	19.0%
%DER	421.3±19.0

Tabla 6.40  
CIC K zeolita 2A

Réplica	CIC K meq/100 g
1	0.65
2	0.60
3	0.61
4	0.53
	0.05
media	0.49
%CV	10.6%
%DER	0.49±10.6%

Tabla 6.41  
CIC Ca zeolita 2A

Replica	CIC Ca meq/100 g
1	14.6
2	12.3
3	12.9
4	15.0
	1.30
media	13.7
%CV	9.5%
%DER	13.7±9.5%

Tabla 6.42  
CIC Mg zeolita 2A

Replica	CIC Mg meq/100 g
1	4.5
2	3.9
3	4.1
4	4.2
	0.26
media	4.2
%CV	6.3%
%DER	13.7±6.3%

Tabla 6.43  
CIC NH<sub>4</sub><sup>+</sup> zeolita 2A

Replica	CIC NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> meq/100 g
1	385.6
2	336.3
3	376.9
4	364.3
	21.5
media	365.8
%CV	5.9%
%DER	365.8±5.9%

Para identificar el nivel de variación de los datos se utiliza el coeficiente de variación de Pearson, que es la medida del grado de dispersión de los datos con respecto a la media y que toma valores entre 0 y 1. Dentro de este contexto Reed *et al.* (2002) investigaron la utilización de este coeficiente en la determinación de la variabilidad de los resultados obtenidos de ensayos cuantitativos. Los investigadores concluyen que un incremento del coeficiente de variación (CV) por sobre 0.2 (20%) el resultado es la pérdida de precisión de los datos, los mismos que resultan muy dispersos y en este caso la media pierde confiabilidad. De hecho, cuando el coeficiente de variación supera el 30% (0.3) se concluye que la media es poco representativa.

La tabla 6.34 muestra que la CIC del sodio de la zeolita 1A (Zeolita A-LTA) tiene un CV (12.4%) menor que el CV de la CIC del sodio de la zeolita (A-LTA) con código 2A (19.0%) presentado en la tabla 6.39. Por lo tanto, los datos de la distribución de 1A son menos dispersos que los datos de la distribución 2A en relación a la media aritmética, Sin embargo, ninguno de los dos coeficientes de variación supera el 20% y por lo tanto las medias aritméticas de la CIC del sodio de las dos distribuciones (1A,  $466.2 \pm 12.4\%$  meq/100 g; 2A,  $421.3 \pm 19.0$  meq/100 g) son confiables.

La CIC del potasio de zeolita 1A presenta un coeficiente de variación (12.8%) ligeramente mayor que el coeficiente de variación de los datos de CIC del potasio en la distribución 2A (10.6%). En los dos casos la media aritmética es confiable pues los coeficientes de variación de Pearson en los casos son menores que el 20% (Tablas 6.35 y 6.40).

Los datos de la CIC del calcio en 1A evidencian mayor dispersión en relación a la media, pues el CV (18.1%) es más alto que el CV de la distribución de los datos de CIC calcio en 2A (9.5%); sin embargo, la media aritmética es confiable pues el CV de las dos distribuciones es menor que el 20% (Tablas 6.36 y 6.41).

La dispersión respecto a la media de los datos del CIC del magnesio de 1A (13,7%) es el doble del valor de CV de la distribución de los datos de CIC del magnesio en 2A (6.3%). Pero las medias aritméticas de las dos distribuciones de datos de CIC del magnesio son confiables ya que sus coeficientes de variación son menores al 20% (Tablas 6.37 y 6.42).

Las medias aritméticas de la capacidad de intercambio catiónico del amonio en las dos zeolitas son confiables ya que los coeficientes de variación de las dos distribuciones de datos de CIC son menores que el 10% (Tablas 6.38 y 6.43).

Los cationes Na, K, Ca y Mg tienen una función de estabilización en la zeolita, pero no forma parte de la red de ésta, sino que están localizados en los espacios de los canales de la red de la zeolita. Los cationes de intercambio se ubican en diversas posiciones equilibrando las cargas eléctricas, por lo tanto, son compensadores de carga.

La capacidad de intercambio iónico viene determinada por el contenido de aluminio, es decir a mayor cantidad de  $\text{Al}^{3+}$ , se requiere mayor cantidad de cationes. (Costafreda, 2011).

Li *et al.* (2020) analizaron la forma de utilizar los residuos industriales de la producción industrial electrolítica del magnesio. Resultado de su estudio revelan que sintetizaron la zeolita A (LTA), con relación molar de Si/Al, 1.02 y capacidad de intercambio catiónico del amonio de 345 meq/100 g zeolita, valor que tiene relación con los resultados de la presente investigación (1A,  $353.1 \pm 7.8\%$ ; 2A,  $365.8 \pm 5.9\%$ ).

Oliveira *et al.* (Oliveira *et al.*, 2019) estudiaron la síntesis de zeolita NaA (LTA) utilizando cenizas volantes que se obtiene como residuo en la quema de bagazo de caña de azúcar que se utiliza como combustible. Los investigadores destacan que como fuente de aluminio utilizaron isopropóxido de aluminio a fin de reducir la relación Si/Al y generar mayor número de sitios de intercambio catiónico. Como resultado de su trabajo, revelan que, mediante procesos de calcinación y tratamiento hidrotermal de los precursores, sintetizaron la zeolita NaA (LTA) con relación molar Si/Al 1.7 y capacidad de intercambio catiónico  $142 \text{ mg Cu}^{+2} / \text{g}$ , que es igual a  $446.9 \text{ meq}/100\text{g}$ .

Oyinade *et al.* (2015) declaran la síntesis de zeolita LTA utilizando como materias primas metasilicato de sodio, alúmina, hidróxido de sodio y agua, siguiendo el procedimiento del proceso hidrotermal. Resultado de su investigación afirman que la capacidad de intercambio iónico del amonio de la zeolita sintetizada se ubica en el rango de 494-837 meq/100 g.

Izidoro *et al.* (2013) investigaron la síntesis de zeolita A, utilizando como materias primas residuos de cenizas volantes, generados en la combustión convencional del carbón. Los investigadores sostienen que la capacidad de intercambio catiónico del amonio de dicha zeolita es de 390 meq/100 g.

Koukouzas *et al.* (2010) investigaron el valor de la capacidad de intercambio catiónico de la zeolita NaA (LTA), sintetizada a partir de cenizas volantes resultantes del proceso de combustión del carbón en calderos con un nuevo sistema de combustión

denominado “combustión en lecho fluidizado con recirculación” (circulating fluidized bed, CFB, por sus siglas en inglés). Esta nueva tecnología utiliza un circuito de recirculación de gases de combustión para aprovechar la entalpía remanente de los gases de emisión y alcanzar una eficiencia de combustión aún mayor. logrando al mismo tiempo una menor emisión de contaminantes. Los investigadores declaran que los productos sintetizados se caracterizaron con capacidad de intercambio catiónico de 87 meq/100 g y 105 meq/100 g. Estos valores de CIC del amonio de la zeolita A (LTA) son significativamente menores que los valores reportados tanto en la presente investigación como en las publicaciones de investigadores que han tratado el tema.

En la presente investigación las zeolitas 1A y 2A sintetizadas a partir de residuos de anodizado de aluminio, tienen capacidad de intercambio catiónico del amonio de  $353.1 \pm 7.8\%$  (Tabla 6.38) y  $365.8 \pm 5.9\%$  (Tabla 6.43), respectivamente. Estos valores de CIC  $\text{NH}_4^{+1}$  de los productos sintetizados (zeolita A código LTA) se enmarcan dentro de los resultados de CIC LTA publicados por los investigadores previamente mencionados, quienes sintetizaron la zeolita LTA a partir de residuos industriales, excepto Oyinate *et al* (2015). Este investigador reporta la síntesis de la zeolita LTA a partir de precursores puros y afirma que los valores de CIC LTA se ubica en el rango de 494-837 mequiv/100g. En este espectro de datos se nota el valor relativamente bajo de CIC LTA (87 y 105 meq/100g) reportado por Koukouzas *et al* (2010) que, si bien utiliza como precursores, cenizas volantes, éstas, según afirma el investigador, se generan en un sistema de combustión con recirculación de gases, que es diferente para el caso de las cenizas volantes utilizadas por Isidoro *et al.* (2013).

## 6.6 Aplicaciones de la zeolita LTA y NaP1

La zeolita LTA, Linde Type A, es utilizada como catalizador en el craqueo catalítico de las parafinas. También se utiliza como ablandador de agua en la fabricación de detergentes, pues el catión sodio puede intercambiarse con el calcio del agua y en la horticultura. En la industria se utilizan como agentes de secado y adsorbentes,

La zeolita NaP1 tiene aplicaciones ambientales en la inmovilización de metales pesados, tales como el Cd, Co, Cu, Ni y Zn existentes en suelos contaminados, por las descargas de residuos de relaveras resultantes de los procesos de flotación en la obtención de los concentrados de cobre y otros metales. La zeolita NaP1 también tiene aplicación en el tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales ácidas con altos contenidos en  $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Ca}^{2+}$ , para reducir la CIC de amonio o eliminar metales pesados, mediante su intercambio por el  $\text{Na}^+$  de las zeolitas, quedando dichos cationes contaminantes retenidos en la zeolita.

## Capítulo 7

# Conclusiones y Recomendaciones

El pasivado del aluminio por oxidación anódica en una solución de ácido sulfúrico genera efluentes de los procesos de desengrase, decapado, anodizado y coloreado. Los baños agotados de cada una de estos procesos y operaciones unitarias más la solución concentrada de hidróxido de sodio que se utiliza para limpiar las matrices en las que se extruye el metal, se someten a un tratamiento físico químico, del que resulta un floculado de las sustancias coloidales que es transferido a un filtro prensa en donde se reduce, por acción mecánica, la cantidad de agua, hasta obtener un lodo húmedo que lo denominaremos residuos de anodizado de aluminio (RIH). El RIH se almacena en fundas de yute y finalmente este subproducto es descartado en sitios de disposición de residuos urbanos.

El RIH es elevado en aluminio y tiene pequeñas proporciones de silicio, metales alcalino y alcalino térreos. Si los residuos con alto contenido de aluminio disuelto y valores de pH muy altos o bajos se descargan en el medio ambiente sin la protección adecuada, existe la probabilidad que ocurra un lixiviado del aluminio hacia aguas subterráneas y superficiales y al suelo, creando un potencial impacto ambiental negativo al superar los límites permisibles establecidos por la normativa ambiental. Por lo tanto, es necesario plantear alternativas de utilizar el RIH como fuente de aluminio, convirtiéndose éste en el objetivo de la presente investigación.

Para dar forma a la idea se pensó inicialmente en la recuperación directa del aluminio por la tecnología de “electrodeposición” (electrowinning) y como alternativa se planteó la recuperación indirecta del aluminio, silicio, metales alcalino y alcalino térreos

mediante la síntesis de zeolitas. Las zeolitas son un material importante para el tratamiento de las aguas naturales afectadas por la contaminación metálica.

Para definir la mejor alternativa de utilización de RIH, se partió del criterio de que los resultados servirán para escalar el proyecto a nivel industrial. Dentro de este contexto la primera opción plantea el problema del manejo de la humedad del RIH y el consumo elevado de energía eléctrica, que podría hacer al proyecto no rentable y no sostenible pues requeriría del subsidio de la empresa que genera el residuo para de esta manera resolver la inadecuada gestión ambiental de dicho residuo. Finalmente se decidió por la síntesis de las zeolitas NaP1 y LTA, aprovechando la humedad del residuo ( $68.64 \pm 1.26\%$ ), como elemento del proceso hidrotérmal, más la necesidad de enriquecimiento del residuo con una fuente exterior de silicio.

El gel integrado por el RIH (g), el silicato de sodio grado analítico (mL) en una proporción de 1:2 partes (g:mL) y activados por una solución de hidróxido de sodio (mL) de diferentes concentraciones 0.5M, 1.0M, 1.5M, 2.0M, 2.5M, 3.0M añadido en proporción 2:1 partes (mL solución de activación:RIH), se sometieron a temperatura de reacción constante ( $100^{\circ}\text{C}$ ) y tiempo de reacción constante (48 horas). A 1.5M NaOH se sintetizó la zeolita NaP1 con similares ángulos de difracción que la zeolita NaP1 estándar, cristales cuya morfología presenta geometría esférica, relación molar Si/Al, 2.44, relación molar Na/Al, 1.0 y de fórmula química teórica  $1.0\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.9\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Investigadores de este tema reportan síntesis de zeolita NaP1 con iguales ángulos de difracción, micrografía superficial de cristales y relaciones molares Na/Al y Si/Al en coherencia con los resultados obtenidos en este trabajo.

A concentraciones del agente de activación (NaOH de 0.5M y 1.0M) no hay evidencia de la presencia de cristales de zeolita. Por sobre la concentración de 1.5M, esto es a 2.0M, 2.5M y 3.0M los ángulos de difracción XRD indexados a los picos son similares a los de la zeolita NaP1, pero las micrografías SEM evidencian cierta degradación de los cristales, posiblemente causada por el elevado pH del agente de activación. Por lo tanto, se descarta la síntesis a estos altos valores de pH toda vez que el efluente generado sería complejo de gestionar ambientalmente.



Además, se advirtió que a medida que incrementa la concentración molar del agente de mineralización activante la relación molar Si/Al disminuye (2.0M:1.01Na<sub>2</sub>O•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•4.36SiO<sub>2</sub>•yH<sub>2</sub>O; 2.5M: 1.03Na<sub>2</sub>O•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•4.32SiO<sub>2</sub>•yH<sub>2</sub>O; 3.0M: 1.09Na<sub>2</sub>O•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•4.14SiO<sub>2</sub>•yH<sub>2</sub>O. De la bibliografía revisada se observa que tanto el silicio como el aluminio se disuelven en el licor madre a medida que aumenta la concentración del agente de activación, de lo cual se infiere que la concentración de NaOH adecuada es 1.5M.

La síntesis de la zeolita LTA se realizó reemplazando como fuente externa de silicio al silicato de sodio grado analítico por el silicato de sodio comercial, el mismo que fue necesario caracterizar pues su venta se realiza sin especificaciones técnicas. Como agente de mineralización se utilizó la solución de NaOH de 1.5M en cantidad y concentración constante.

Los procesos de síntesis se realizaron por duplicado y mediante un proceso hidrotermal, utilizando la humedad propia del RIH. Con una composición de gel RIH a silicato de sodio comercial húmedo (SSCH) de 2.6g:1g, y usando una temperatura de reacción 85°C y un tiempo de reacción 4 horas, se sintetizó la zeolita LTA, con ángulos de difracción DRX iguales a los de la zeolita LTA tipo. Las relaciones molares Na/Al y Si/Al dan como resultado la fórmula química teórica en la primera muestra de [0.68-0.70]Na<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:[2.0-2.1]SiO<sub>2</sub>:yH<sub>2</sub>O. La imagen de SEM del material así obtenido muestra una morfología esférica que puede ser mejorada. Para el efecto se incrementó el tiempo de reacción a 8 horas con lo cual se obtuvo un material formado por cristales de forma esférica bien definida. En este caso la estructura química teórica lograda es [0.61-0.73]Na<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:[1.82-2.08]SiO<sub>2</sub>:yH<sub>2</sub>O. Estos resultados son coherentes con los reportados por varios investigadores que declaran a través de patentes o publicaciones los resultados de su trabajo. Por ejemplo, la primera patente asegura haber sintetizado a partir de reactivos puros la zeolita LTA de fórmula teórica [0.8-1.2]Na<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:[1.65-2.05]SiO<sub>2</sub>:[0.6]H<sub>2</sub>O y la segunda publica la fórmula teórica [0.8-1.2]Na<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:[1.35-2.35]SiO<sub>2</sub>:yH<sub>2</sub>O. Es importante destacar que las materias primas son diferentes, pues en la presente investigación se parte de un residuo industrial y en el caso de las patentes los investigadores sintetizan la zeolita partiendo de precursores puros.

Las demás mezclas de gel estudiadas dan como resultado relaciones molares Si/Al menores que la unidad. Sin embargo, en todos los casos los ángulos de difracción DRX son similares a los de la zeolita LTA y se obtienen fórmulas empíricas  $[0.81]Na_2O:Al_2O_3:[1.56-1.66]SiO_2:yH_2O$  (muestra serie 3);  $[0.61-0.77]Na_2O:Al_2O_3:[1.36-1.60]SiO_2:yH_2O$  (muestra serie 4);  $[0.63-0.71]Na_2O:Al_2O_3:[1.24-1.28]SiO_2:yH_2O$  (muestra serie 5). Se observa que los coeficientes en su límite inferior son muy cercanos al límite inferior de las patentes. Las imágenes de SEM de estos materiales no dan evidencia de forma geométrica definida. De esto se ratifica que la relación molar Si/Al debe ser  $\sim 1$  para tener un producto con una geometría definida.

Se determinó la capacidad de intercambio catiónico del amonio de las zeolitas de relación molar 1 por el método que se fundamenta en la utilización del acetato de amonio a pH 7 en combinación con el procedimiento del reactivo salicilato-nitroprusiato modificado basado en la reacción de Berthelot.

Las zeolitas LTA 1A y 2A sintetizadas a partir de residuos de anodizado de aluminio tienen capacidad de intercambio catiónico del amonio (CIC- $NH_4^+$ ) de  $353.1 \pm 7.8\%$  y  $365.8 \pm 5.9\%$ , respectivamente. Estos valores están en concordancia con valores reportados por investigadores que reportan la síntesis de zeolita LTA utilizando tanto residuos industriales diferentes a los del pasivado electrolítico del aluminio, como precursores puros.

La CIC-Na de la zeolita LTA sintetizada evidencia los valores de  $466.2 \pm 12.4\%$  (1A) y  $421.3 \pm 19.0\%$  (2A). Los valores elevados de este parámetro se deben a que el RIH ha sido enriquecido por aporte de sodio tanto del agente de mineralización como por el silicato de sodio comercial.

La CIC-K, CIC-Ca y CIC-Mg presentan valores pequeños, lo que se debe a que estos cationes se encuentran en el RIH en concentraciones menores a la unidad y no se dan aportes adicionales de ninguna de los productos químicos utilizados.

## **Recomendaciones**

- ) Investigar la pérdida de cationes Al y Si en el licor madre y evaluar el beneficio del reciclaje de dicho efluente.
  
- ) Estudiar la aplicabilidad de la zeolita LTA como parte de los ingredientes en la fabricación de detergentes en reemplazo de los fosfatos y en el área ambiental como adsorbente de metales pesados presentes en aguas o suelos contaminados.
  
- ) Estudiar la posibilidad de aplicar la zeolita NaP1 obtenida a partir de los lodos de anodizado de aluminio en el campo ambiental y específicamente en la descontaminación de efluentes polutos con metales pesados.

## Bibliografía

- AA8 Atomic Absorption Spectrophotometer. AAS-8 Analytical Cookbook. KONIK-TECH, S.A.
- Acuerdo Ministerial 061 (2015). *Reforma del libro vi del texto unificado de legislación secundaria*. Registro Oficial No. 316. Ministerio de Medio Ambiente de la República del Ecuador
- Acuerdo Ministerial 097-A (2015). *Anexos del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente*. Registro Oficial No. 387. Ministerio de Medio Ambiente de la República del Ecuador
- Adewolu. O., Kovo. A., Alechine. E., Ameh., and Hill. P (sf). Application of Box-Behnken design for optimization of cation exchange capacity of zeolites Linde-Type A and Y. Disponible en:  
<https://pdfs.semanticscholar.org/b407/6aaf5fbdda3775f5e3ca86345799173c4b07.pdf>
- Aluminum Extrusion L.P. Acid Etch vs Caustic Etch. Disponible en:  
[http://www.canart.com/acid\\_vs\\_caustic.html](http://www.canart.com/acid_vs_caustic.html)
- Alves, J. A. B. L. R., Dantas, E. R. S., Pergher, S. B. C., Melo, D. M. A., Melo, M. A. F. (2014). Synthesis of High Value-added Zeolitic Materials Using Glass Powder Residue as a Silica Source. *Mat. Res.* 17 (1). Disponible en:  
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000191>
- Antonic, T., Suboti , B., Stubi ar, N. (1997). Influence of gel properties on the crystallization of zeolites: Part 1: Influence of alkalinity during gel preparation on the kinetics of nucleation of zeolite A. Elsevier Science Inc. Disponible en:  
[https://doi.org/10.1016/S0144-2449\(97\)00004-3](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(97)00004-3)
- Anuwattana, R., Khummongkol, P. (2009). Conventional hydrothermal synthesis of Na-A zeolite from cupola slag and aluminum sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 2009 Jul 15;166(1):227-32. doi: [10.1016/j.jhazmat.2008.11.020](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.020)
- API (2001). Risk-based methodologies for evaluating petroleum hydrocarbon impacts at oil and natural gas E&P sites. API publication No. 4709. p.37.

- Aristizábal, R.E., Pérez, P.A., Katz, S., Bauer, M.E, (2014). Studies of a Quenched Cupola. *Inter Journal of Metal Casting*, 8, 13–22 (2014). Disponible en: <https://doi.org/10.1007/BF03355586>
- Auerback. S., Carrado. K., and Dutta. (2003). Handbook of Zeolite Science and Technology. ISBN 0-8247-4020-3. New York. USA. Disponible en: <https://books.google.com.ec/books?id=iIi08k1iF4gC&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false>
- Baerlocher, Ch., McCusker, L.B., Olson, D.H. (2007). Atlas of Zeolite Framework Types. Sixth Revised Edition. Elsevier Editors. Appendix C pp. 373. Disponible en: [http://www.iza-structure.org/books/Atlas\\_6ed.pdf](http://www.iza-structure.org/books/Atlas_6ed.pdf)
- Baldansuren. A. (2009). *Small Ag Clusters Supported on an LTA Zeolite Investigated by CW and Pulse EPR spectroscopy, XAS, and SQUID Magnetometry* (Tesis Doctoral). Universität Stuttgart. Germany. Disponible en: <https://pdfs.semanticscholar.org/7c34/5815d74a04c041ab6291afbd5d00c07dadfe.pdf>
- Bard, F., Bilal, E. (2011). Semi-batch precipitation of calcium sulfate dihydrate from calcite and sulfuric acid. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences* 6(2011), pp.241-250. Disponible en: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00542983/document>
- Baricová, D., Pribulová, A., Demeter, P. (2010). Comparison of possibilities the blast furnace and cupola slag utilization by concrete production. *Archives of foundry engineering*, Volume 10, Special Issue 2/2010, pp. 15–18. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/267382043>
- Bastardo, E., Bellorin, M. (2018). Síntesis y caracterización de zeolitas ZSM-5 preparadas a partir de una arcilla caolinita activada con ácido. Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre., Venezuela. Disponible en: <https://www.redalyc.org/journal/933/93357682007/movil/>
- Behin, J., Kazemian, H., Rohani, S. (2016). Sonochemical synthesis of zeolite NaP from clinoptilolite. *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 28, 400–408. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.08.021.

- Belousov, P., Semenkova, A., Egorova, T., Romanchuk, A., Zakusin, S., Dorzhieva, O., Tyupina, E., Izosimova, Y., Tolpeshta, I., Chernov, M., Krupskaya, V. (2019). Cesium Sorption and Desorption on Glauconite, Bentonite, Zeolite, and Diatomite. *Minerals* 2019, 9, 625. Disponible en: <https://www.redalyc.org/jatsRepo/933/93357682007/html/index.htmlhttps://doi.org/10.3390/min9100625>
- Benavent, N. (2015). Verificación de los procedimientos de síntesis de las zeolitas ZSM-10, ZSM-57 y SSZ-82 para su incorporación en la base de datos “Verified Synthesis of Zeolitic Materials” de la Asociación Internacional de Zeolitas. (Tesis de magister). Universitat Politècnica de Valencia, España. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10251/56158>
- Bennett, J., Blackwell, C., Cox, D. (1983). High-resolution silicon-29 nuclear magnetic resonance and neutron powder diffraction study of Na-A zeolite. Loewenstein's rule vindicated. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(19): 3783-3790.
- Berto, A. (2010). *Prevention and recycling in the aluminium anodizing industry: Soda and aluminium recovery from spent etching baths* (Tesis de magister). Universidade Técnica de Lisboa, Portugal. Disponible en: <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/.../Tese%20Lisboa.p>
- Blackwell, C.S., Pluth, J.J., Smith, J.V. (1985). The silicon/aluminum ratio of single crystals of zeolite A used for crystal structure analysis. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(21): 4420-4422.
- [Boal, B.W., Schmidt, J.E., Deimund, M.A., Deem, M.W., Henling, L.M., Brand, S.K., Zones, S.I., Davis, M.E. \(2015\). Facile Synthesis and Catalysis of Pure-Silica and Heteroatom LTA. \*Chem. Mater.\* 27,7774-7779.](#)
- [Boal, B.W., Schmidt, J.E., Deimund, M.A., Deem, M.W., Henling, L.M., Brand, S.K., Zones, S.I., Davis, M.E. \(2015\). Facile Synthesis and Catalysis of Pure-Silica and Heteroatom LTA. \*Chem. Mater.\* 27,7774-7779.](#)
- Bojórquez, E., Escalante, C., Echevarría, I., y Martínez, M. (2017). Aluminum, a Friend or Foe of Higher Plants in Acid Soils. *Front Plant Sci.* v.8; 2017 PMC5643487. US National Library of Medicine National Institutes of Health Search database

Search term. Disponible en:

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5643487/>

Bonetti, B., Waldow, E.C., Trapp, G., Hammerchmitt, M.E., Ferrarini, S.F., Pires, M.J.R., Estevam, S.T., Aquino, T.F.D. (2021). Production of zeolitic materials in pilot scale based on coal ash for phosphate and potassium adsorption in order to obtain fertilizer. *Environ Sci Pollut Res Int*; 28(3):2638-2654. Disponible en DOI: [10.1007/s11356-020-11447-y](https://doi.org/10.1007/s11356-020-11447-y)

[Bosch, P., Schifer, I. \(1989\). La zeolita una piedra que hierve. La ciencia/55 desde Mexico. Disponible en:](#)  
[http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/zeolit\\_a.htm](http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/zeolit_a.htm)

Buema, G., Lupu, N., Chiriac, H., Roman, T., Porcescu, M., Ciobanu, G., Burghila, D.V., Harja, M. (2020). Eco-Friendly Materials Obtained by Fly Ash Sulphuric Activation for Cadmium Ions Removal. *Materials*; 13;13(16):3584. Disponible en DOI: [10.3390/ma13163584](https://doi.org/10.3390/ma13163584)

Byrappa, K., Yoshimura, M. (2012). *Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*, 2nd Edition. eBook ISBN : 9781437778366. Print Book ISBN: 9780123750907. University of Mysore Manasagangotri Mysore, India. Tokyo Institute of Technology Yokohama, Japan. Noyes publications Park Ridge, New jersey, U.S.A. William Andrew Publishing, LLC Norwich, New York, U.S.A. Disponible en: <http://www.coema.org.cn/bbs/UploadFile/2009-1/200911210302664295.pdf>

Cambon, O., Haines, J. (2017). Hydrothermal Crystal Growth of Piezoelectric -Quartz Phase of AO<sub>2</sub> (A = Ge, Si) and MXO<sub>4</sub> (X = Al, Ga, Fe and X = P, As): A Historical Overview. *Crystals* 2017, 7(2), 38. Disponible en: <https://doi.org/10.3390/cryst7020038>

Carroll, D. (1959). "*Cation exchange in clays and other minerals*". *Bulletin of the Geological Society of America*. 70 (6): 749–780. Disponible en: doi:10.1130/0016-7606(1959)70[749:ieicao]2.0.co;2

Castellan, G.W. *Physical Chemistry*. (1964). Addison-Wesley Publishing Co.Inc. pp. 549-550.

- Chae, H. J., Park, I. J., Song, Y. H., Jeong, K. E., Kim, C. U., Shin, C. H., & Jeong, S. Y. (2010). Physicochemical characteristics of SAPO-34 molecular sieves synthesized with mixed templates as MTO catalysts. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 10(1), 195-202. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.1487>
- Chang, H.L., Shih, W.H. (2000). Synthesis of zeolites A and X from fly ashes and their ion-exchange behavior with cobalt ions", *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 39, n. 11, pp. 4185-4191.
- Chavez.S. (2017). *Ensayos de intercambio catiónico de zeolitas naturales con elementos de tierras raras* (Tesis de Maestría). Universidad Politécnica de Madrid. España. Disponible en: [http://oa.upm.es/47314/1/TFM\\_Sandra\\_Chaves\\_Martin..pdf](http://oa.upm.es/47314/1/TFM_Sandra_Chaves_Martin..pdf).
- Chen, D., Hu, X., Shi, L., Cui, Q., Wang, H., Yao, H. (2012). Synthesis and characterization of zeolite X from lithium slag. (2012). Synthesis and characterization of zeolite X from lithium slag, *Applied Clay Science-ELSEVIER*, Volumes 59–60, May 2012, Pages 148-151. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.02.017>
- Cheng-Fang, L., Shun-Shin, L., Heng-Yuh, L., Yichin, L. (1998). Stabilization of Cadmium contaminated soils using synthesized zeolite. *Journal of Hazardous Materials, ELSEVIER*, 60 (1998) 217-226. Disponible en: <http://ntur.lib.ntu.edu.tw/bitstream/246246/96761/1/15.pdf>
- Chiang, Pen-Chi., Pan, Zhu-Yuan. (2018). Carbon dioxide mineralization and utilization. ISBN 978-981-10-3268-4 eBook-Springer. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-981-10-3268-4>
- Código Orgánico del Ambiente (2017). R.O. [983]. Ministerio de Ambiente de la República del Ecuador. Disponible en: [http://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2018/01/CODIGO\\_ORGANICO\\_AMBIENTE.pdf](http://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2018/01/CODIGO_ORGANICO_AMBIENTE.pdf)
- Coombs D S, Alberti A, Armbruster T, Artioli G, Colella C, Galli E, Grice J D, Liebau F, Mandarino J A, Minato H, Nickel E H, Passaglia E, Peacor D R, Quartieri S, Rinaldi R, Ross M, Sheppard R A, Tillmanns E, Vezzalini G, (1997) "Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names". *The Canadian Mineralogist*, 35, 1571-1606.



- Corma, A. (1997). From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and their use in Catalysis. *Chem. Rev.*, Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC. 97, 6, 2373-2419. <https://doi.org/10.1021/cr960406n>.
- Costafreda, J. (2011). Tectosilicatos con características especiales: La Zeolitas naturales. Fundación Gómez Pardo, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía. Universidad Politécnica de Madrid. Disponible en: [http://oa.upm.es/32548/1/Tectosilicatos\\_Costafreda.pdf](http://oa.upm.es/32548/1/Tectosilicatos_Costafreda.pdf)
- Crueñas, R. (1983). *Nuevo método potenciométrico para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico y estudio de su dinámica en suelos y arcillas*. (Tesis de doctorado). Universidad de Barcelona. España. Disponible en: [www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/22639/01.RCT\\_1de4.pdf?sequence=1](http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/22639/01.RCT_1de4.pdf?sequence=1)
- Cui, Y., Zheng, Y., and Wang, W. (2018). Synthesis of 4A Zeolite from Kaolinite-Type Pyrite Flotation Tailings (KPFT). *Minerals*, 8(8):338. Disponible en: DOI: [10.3390/min8080338](https://doi.org/10.3390/min8080338).
- Curtis, R.A., Deem, M.W. (2003). A Statistical mechanics study of ring size, ring shape, and the relation to pores found in zeolites. *Journal Physic Chemistry. B*, v. 107, n. 33, pp. 8612-8620.
- Dalian Haixin Chemical Co., Ltd. <http://www.haixin-mol.com/English/Products/p07/93.html>
- Dias-Filho, N.L., Do Carmo, D.R. (2006). Adsorption at silica, alumina, and related surfaces. Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, Brazil, ResearchGate. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/313064717>
- De Vicente, I. (1992). *Estudio de los mecanismos de nucleación y cristalización en vidrios obtenidos a partir de rocas basálticas canarias* (Tesis Doctoral). Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Geológicas. Departamento de Petrología y Geoquímica. Disponible en: <https://eprints.ucm.es/3093/1/T17770.pdf>
- Deng, H., y Ge, Y. (2015). Formation of NaP zeolite from fused fly ash for the removal of Cu(II) by an improved hydrothermal method. Disponible en: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c4ra15196h#!divAbstract>

- Derouane, E.G., Védrine, J.C., Ramos Pinto, R., Borges, P.M., Costa, L., Lemos, M.A.N.D.A., Lemos, F., Ramôa Ribeiro, F. (2013). The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 55:4, 454-515, DOI:10.1080/01614940.2013.822266. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1080/01614940.2013.822266>
- Diccionario Español de Ingeniería. Disponible en: <http://diccionario.raing.es/>
- Du Plessis, P., Ojumu, T., and Petrik., L. (2013). Waste minimization protocols for the process of synthesizing zeolites from South African coal fly ash. *Materials* 2013, 6(5), 1688-1703. Disponible en: <http://www.mdpi.com/1996-1944/6/5/1688>
- Dutton, J. (sf). Petroleum processing. Disponible en: <https://www.education.psu.edu/fsc432/content/bronsted-and-lewis-acid-sites>
- Edemario, H., Bastos, C., Ferreira, C., Romulo, A., Valenzuela-Díaz, F., De Freitas, N. (2014). Synthesis and characterization of Zeolite NaP using kaolin waste as a source of silicon and aluminum. *Materials Research*, 17(Suppl. 1), 174-179. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392014005000035>
- Eikenberg, J. (1990). On the problem of silica solubility at high pH. Disponible en: [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/21/074/21074157.pdf?r=1&r=1](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/21/074/21074157.pdf?r=1&r=1)
- Espejel, F. (2015). Síntesis de zeolita P utilizando jales de cobre. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol. 14, No. 1 (2015) 205-212. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/280078212>
- Espejel, F., Ramírez, R. (2012). Production process of zeolite X using alum sludge issued from drinking water treatment plants. *Centro de Investigaciones tecnológicas y UNAM*. Disponible en: <http://www.researchgate.net/publication/276218188>
- Experimentación en Química Inorgánica (s.f). Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. Disponible en: [http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qinorg/ asignaturas/guion\\_exp\\_en\\_qc\\_a\\_inorg\\_.2008\\_09\\_Final.pdf](http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qinorg/ asignaturas/guion_exp_en_qc_a_inorg_.2008_09_Final.pdf)

- Feldmann, T. (2013). Crystalization Kinetic Investigation of Calcium Sulfate Phases in Aqueous CaCl<sub>2</sub>-HCl Solutions (Tesis Doctoral). McGill University. Montreal. Department of Mining and Materials Engineering. Montreal. Canadá. Disponible en: <https://escholarship.mcgill.ca/concern/theses/np193d23p>
- Ficha técnica aluminio 6061 (Aluminio-Magnesio-Silicio). (sf). Recuperado de [http://www.alacermas.com/img/galeria/files/aluminio/chapa\\_6061\\_aluminio\(1\).pdf](http://www.alacermas.com/img/galeria/files/aluminio/chapa_6061_aluminio(1).pdf)
- Freeman, H. (1995). Industrial pollution prevention handbook. USA; McGraw-Hill, Inc.
- García, A. (2011). *Computational Study of Adsorption and Diffusion in Zeolites with Cations* (Tesis Doctoral). Universidad Pablo Olavide. Sevilla. España. Disponible en: [ompage.tudelft.nl/v9k6y/thesis-almudena.pdf](http://ompage.tudelft.nl/v9k6y/thesis-almudena.pdf)
- García-Martínez, J., Pérez-Pariente, J. (2003). Materiales zeolíticos: Síntesis, propiedades y aplicaciones. ISBN: 978-84-7908-722-7.
- Glasstone, S. (1961). Tratado de Química Física. Segunda Ed. Madrid, pp-1080-1081.
- Global Industry Analysts, Inc. (2021). Global Synthetic Zeolites Market to Reach \$5.2 Billion by 2026. Disponible en: <https://www.prnewswire.com/news-releases/global-synthetic-zeolites-market-to-reach-5-2-billion-by-2026--301309242.html>
- Gómez, J. (2001). *Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas* (Tesis Doctoral). Universidad Complutense de Madrid. Madrid. Disponible en: <http://biblioteca.ucm.es/tesis/qui/ucm-t25174.pdf>
- Goñi, F., Peña, R., Guerrero, A. (2010). Síntesis hidrotermal de zeolita a partir de ceniza volante tipo F: influencia de la temperatura. *Materiales de Construcción*, Vol. 60, 298, 51-60. ISSN: 0465-2746. Disponible en: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/25409/1/209.pdf>
- Gorimbo J, Taenzana B, Muleja AA, Kuvarega AT, Jewell LL. (2018). Adsorption of cadmium, nickel and lead ions: equilibrium, kinetic and selectivity studies on modified clinoptilolites from the USA and RSA. *Environ Sci Pollut. Res Int.* 2018 Nov; 25(31):30962-30978. Disponible en DOI: 10.1007/s11356-018-2992-0.

- Grand, J., Awala, H., Mintova, S. (2016). Mechanism of zeolites crystal growth: new findings and open questions, *CrystEngComm*, (18) 650-664. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CE02286J>.
- Granda, M., Plaza, G. (2012). *Elaboración e implementación de un plan de manejo de residuos sólidos y vertidos líquidos industriales generados por la Corporación Ecuatoriana de Aluminio S.A. CEDAL* (Tesis de maestría). Escuela Politécnica del Ejército. Quito. Ecuador.
- Gregory, J. y Duan, J. 2001, 'Hydrolyzing metal salts as coagulants', *Pure International Zeolite Association, Database of Zeolite Structures*. [http://www.iza-structure.org/databases/Webmineral Zeolites, Dana Classification](http://www.iza-structure.org/databases/Webmineral_Zeolites_Dana_Classification). <http://webmineral.com/danaclass.shtml#77.1>
- Hanson, A., Jones, K., Smith, J. (1987). Determination of the SiAl and NaAl ratios of two specimens of zeolite A by proton inelastic scattering. *Zeolites*, 7(1): 18-20
- Haouas, M., Lakiss, L., Martineau, C., El Fallah, J., Valtchev, V., Taulelle, F. (2014). Silicate ionic liquid synthesis of zeolite merlinoite: Crystal size control from crystalline nanoaggregates to micron-sized single-crystals. *Microporous and Mesoporous Materials*, (198) 35-44. DOI: [10.1016/j.micromeso.2014.07.011](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.07.011)
- Hendriks, F.C., Valencia, D., Bruijninx, P.C.A., Weckhuysen, B.M. (2017). Zeolite molecular accessibility and host-guest interactions studied by adsorption of organic probes of tunable size. Royal Society of Chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19, 1857-1867. Disponible en: DOI: 10.1039/C6CP07572J (Paper)
- Hernández, M.A., Rojas, F., Corona, L., Lara, V.H., Portillo, R., Salgado, M.A., Petranoskii, V. (2005). Evaluación de la porosidad de zeolitas naturales por medio de curvas diferenciales de adsorción. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 21(2), pp. 71-81. Disponible en: <https://www.redalyc.org/pdf/370/37021203.pdf>
- Houllberghs, M., Breynaert, E., Asselman, K., Vaneeckhaute, E., Radhakrishnan, S., Anderson, M. W., Taulelle, F., Haouas, M., Martens, J. A., & Kirschhock, C. E. A. (2019). Evolution of the crystal growth mechanism of zeolite W (MER) with temperature. *Microporous and Mesoporous Materials*, 274, 379-384. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.09.012>

- Hu, S., Song, G., Xue, Da., Li, F. (2019). Influence of alkalinity on the synthesis of hierarchical LTA zeolite by using bridged polysilsesquioxane. *J. RSC Advances*, Issue 5, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8RA08952C>
- Hua, J., Han, Y. (2009). One-step preparation of zeolite silicalite-1 microspheres with adjustable macroporosity, *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 12, pp. 2344–2348, 2009- ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/cm803366k>
- Huanca. Z., Andrade. C., Mamani. P., Paredes. D., Paredes. B. (2018). Obtención de zeolita sintética tipo napl en medio alcalino a partir de zeolita natural en condiciones de laboratorio. Disponible en: <https://www.redalyc.org/jatsRepo/4263/426356687001/html/index.html>.
- Humpries, A., Harris, D.H., O'connor, P. (1993). Sites in Zeolites: Influence on Catalyst Performance. ScieceDirect; Volume 76, 1993, Pages 41-82. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63825-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63825-2)
- Huo, Z., Xu, X., Lü, Z., Song, J., He, M., Li, Z., Wang, Q., Yang, L. (2012). Synthesis of Zeolite NaP with controllable morphologies. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol.158, 137-140. DOI:10.1016/j.micromeso.2012.03.026
- Hussain, T., Hussain, A.I., Chatha, S.A.S., Ali, A., Rizwan, M., Ali, S., Ahamd, P., Wijaya, L., Alyemeni, M.N. (2021). “Synthesis and Characterization of Na-Zeolites from TextileWaste Ash and Its Application for Removal of Lead (Pb) from Wastewater”, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2021, 18, 3373. <https://doi.org/10.3390/ijerph18073373>.
- Indian Standard (IS): 6200-1971, Statistical Tests of Significance.
- Izidoro, J., Fungaro, D., Abbot, E., Wang, S. (2013). Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems, *Fuel*. Elsevier Ltd, 103, pp. 827–834, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.060>
- ISO 7599 (2001). Anodizing of alluminium and its alloys-General specifications for anodic oxidation coatings on alluminium. Disponible en: <https://www.sis.se/api/document/preview/912408/>

- IUPAC. (1971). Recommendations on ion exchange nomenclature. Disponible en: <http://publications.iupac.org/pac/pdf/1972/pdf/2904x0617.pdf>
- IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A.D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>
- Izidoro, J de C., Kim, M.C., Bellelli, V.F., Pane, M.C., Botelho Junior, A.B., Romano Espinosa, D.C., Soares Tenorio, J.A. (2019). Synthesis of zeolite A using the waste of iron mine tailings dam and its application for industrial effluent treatment. *Journal of Sustainable Mining*, Volume 18, Issue 4, pp, Pages 277-286. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jsm.2019.11.001>
- Jiang, J. & Graham, J. (1998). 'Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation - A review', *Water SA*, vol. 24, no. 3, pp. 237-244. Disponible en:
- Kates, R. Parris, T. Leiserowitz, A. (2005). What Is Sustainable Development? Goals, Indicators, Values and Practice. *Environment: Science and Policy for Sustainable Development*, 47(3), 8-21. Disponible en: <https://groups.nceas.ucsb.edu/sustainability-science/...sustainabilit...>
- Kiely, G. (2003). *Ingeniería Ambiental: Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión*. (Veza, J. M., Trad.). Spain: Impresa. Trabajo original publicado en 1999. pp. 34.
- Kitsoupoulos, K. (1999). Cation-exchange capacity (CEC) of zeolitic volcanoclastic materials: Applicability of the ammonium acetate saturation (AMAS) method. *Clay and Clay Minerals*, Vol47, No. 6, 688-696. Disponible en: [www.clays.org/journal/archive/volume%2047/47-6-688.pdf](http://www.clays.org/journal/archive/volume%2047/47-6-688.pdf)
- Kluczka, J., Zołotajkin, M., Ciba, J., Staro, M. (2017). Assessment of aluminum bioavailability in alum sludge for agricultural utilization. *Environmental Monitoring and Assessment*. Springer. PMC. US National Library of Medicine, National Institutes of Health. Disponible en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5537322/>

- Kluczka, J., Zołotajkin, M., y Ciba, J. (2012). Speciation of aluminium in the water and bottom sediment of fish-breeding ponds. *Archives of Environmental Protection*, 38, 83–96. doi:10.2478/v10265-012-0007-7. Disponible en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5537322/>
- Koelmel, C.M., Li, Y.S., Freeman, C.M., Levine, S.M., Hwang, M.J., Maple, J.R., Newsam, J.M. (1994). Quantum and Molecular Mechanics Study of the Tris(Quaternary Ammonium) Cation Used as the Zeolite ZSM-18 Synthesis Template. *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 98, No. 49, 12911-12918. Disponible en: <https://www.cheric.org/research/tech/periodicals/view.php?seq=150559>
- Kondru, A. K., Kumar, P., Teng, T. T., Chand, S., & Wasewar, K. L. (2011). Synthesis and characterization of Na-Y zeolite from coal fly ash and its effectiveness in removal of dye from aqueous solution by wet peroxide oxidation. *Environ. Sci*, 5, 46-54. Disponible en: <https://aes.asia.edu.tw/Issues/AES2011/KondruAK2011.pdf>
- Korzeniowska, A., Grzybek, J., Kalahurska, K., Kubu, M., Roth, W.J., Gil, B. (2020). The structure-catalytic activity relationship for the transient layered zeolite MCM-56 with MWW topology. *Catalysis Today*, Volume 345, 1 April 2020, Pages 116-124. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.09.044>
- Koukouzas, N., Vasilatos, C., Itskos, G., Mitsis, I., Moutsatsou, A. (2010). Removal of heavy metals from wastewater using CFB-coal fly ash zeolitic materials. *Journal of Hazardous Materials*, ELSEVIER, vol. 173, no. 1-3, pp. 581-588. Disponible en: [www.elsevier.com/locate/jhazmat](http://www.elsevier.com/locate/jhazmat)
- Krewski, D., Yokel, R., Nieboer, E., Borchelt, D., Cohen, J., Harry, J., Kacew, S., Lindsay, J., Mahfouz, A., and Rondeau, V. (2007). Human health risk assessment for aluminium, aluminium oxide and aluminium hydroxide. Disponible en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2782734/>
- Kulprathipanja, S. (2010). *Zeolites in industrial separation and catalysis*. John Wiley & Sons, 2010. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527629565>
- [Kuperman, A., Nadimi, S., Oliver, S., Ozin, G., Garcés, J., Olken, M. \(1993\). Nature 365 \(1993\) 239.](#)



- Kuroki S, Hashishin T, Morikawa T, Yamashita K, Matsuda M. Selective synthesis of zeolites A and X from two industrial wastes: Crushed stone powder and aluminum ash. (2019). *Journal of Environmental Management*, Volume 231, 1 February 2019, Pages 749-756. DOI: [10.1016/j.jenvman.2018.10.082](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.082)
- Lawton S.L, Rohrbaugh W.J. (1990). The Framework Topology of ZSM-18, a Novel Zeolite Containing Rings of Three (Si,Al)-O Species. *Science*. 247(4948):1319-22. doi: 10.1126/science.247.4948.1319. PMID: 17843794. Disponible en: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/17843794/>
- Lee, H., Shin, J., Lee, K., Jun-Choi, H., Mayoral, A., Young-Kang, N., Bong-Hong., S. (2021). Synthesis of thermally stable SBT and SBS/SBT intergrowth zeolites. *Science AAAS*. Science.sciencemag.org/content/373/6550/104/suppl/DC1. DOI: [10.1126/science.abi7208](https://doi.org/10.1126/science.abi7208).
- Leone, S., Ferella, F., Innocenzi, V., De Michelis, I., and Vegliò, F. (2018). Synthesis and Characterization of Zeolites from Spent FCC Catalysts. The Italian Association of Chemical Engineering Online at [www.aidic.it/ce](http://www.aidic.it/ce). VOL. 67, 2018. ISBN978-88-95608-64-8; ISSN 2283-9216. Disponible en: <https://www.aidic.it/cet/18/67/101.pdf>
- Lercher, J. A., Jentys, A. (2011). Basic concepts in zeolite acid-base catalysis. Zeolites and ordered porous solids: Fundamentals and applications. 3rd FEZA School on Zeolites. Ed. Editorial Universitat Politècnica de València Ch. 7 (2011). Disponible en: <https://m.riunet.upv.es>
- Li, Changxin., Yu, Y., Zhang, Q., Zhong, H., Wang, S. (2020). Synthesis of Zeolite from Electrolytic Manganese Residue: Investigation on the Variation of the Propert of Zeolite during the Conversion Process", *Journal of Chemistry*, vol. 2020, Article ID 6939101, 9 pages, <https://doi.org/10.1155/2020/6939101>
- Ling, G., Zhuang, Q., Cui, Q., Wang, H., Yao, H. (2015). Synthesis and adsorption property of zeolite FAU/LTA from lithium slag with utilization of mother liquid. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Volume 23, Issue 11, November 2015, Pages 1768-1773. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.10.001>
- Llopis, L.S., Díez, F. B, (2002). Revisión de los estudios sobre exposición al aluminio y enfermedad de alzheimer. *Revista Española de Salud Pública*, vol. 76, núm. 6,



noviembre-diciembre, 2002. Ministerio de Sanidad, Servicios Sociales e Igualdad. Madrid, España. Disponible en: [www.redalyc.org/pdf/170/17000602.pdf](http://www.redalyc.org/pdf/170/17000602.pdf)

Loewenstein, W. *Am. Mineral.* 39, 92–96 (1954).

López, C., Sazo, V., Pérez, P., Buhman, S., Urbina, C., & García, A. (2011). Generación de mesoporosidad en zeolitas ZSM-5 sintetizadas en medio orgánico. *Avances en Química*, 6(2), 29-37. Disponible en: <https://www.redalyc.org/pdf/933/93319737003.pdf>

López-Delgado, A., Rodríguez, O., Padilla, I., Galindo, R. López-Andrés, S. (2014). Synthesis of zeolite from non-conventional raw materials and its use for the treatment of aqueous effluent contaminated with endocrine disruptors. Project, CTM2012-34449. Conference: *WASTE MANAGEMENT 2014*. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/271451166\\_Industrial\\_aluminum\\_hazardous\\_waste\\_as\\_a\\_new\\_raw\\_material\\_for\\_zeolite\\_synthesis](https://www.researchgate.net/publication/271451166_Industrial_aluminum_hazardous_waste_as_a_new_raw_material_for_zeolite_synthesis)

Ltaif, O., Siffert, S., Poupin, C., Fourmentin, S., Benzina, M. (2015). Optimal Synthesis of Faujasite-Type Zeolites with a Hierarchical Porosity from Natural Clay. *European journal of inorganic chemistry (EurJIC)*. pp. 4658–4665. DOI:[10.1002/ejic.201500537](https://doi.org/10.1002/ejic.201500537)

Mackenzie, L., Masten, S. (2005). *Ingeniería y Ciencias Ambientales*. McGraw-Gill/Interamericana Editores, S.A. México. P. 322, 479 y 542.

Mainganye, D., Ojumu, T., and Petrik, L. (2013). Synthesis of Zeolites Na-P1 from South African Coal Fly Ash: Effect of Impeller Design and Agitation. *Materials* 2013, 6(5), 2074-2089. Disponible en: <http://www.mdpi.com/1996-1944/6/5/2074>

Mainganye, D., Ojumu, T., and Petrik, L. (2013). Synthesis of Zeolites Na-P1 from South African Coal Fly Ash: Effect of Impeller Design and Agitation. *Materials*, 6(5), 2074-2089. Disponible en: <https://doi.org/10.3390/ma6052074>

Malamis, S., Katsou, E. J. (2013). A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: examination of process parameters, kinetics and isotherms. *J. Hazard Mater.* 252-253:428-61. Disponible en DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.03.024

- Margeta, K., Zabukovec, N., Šiljeg, M., Farkas, A. (2011). Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.5772/50738>
- Markovska. I. (2009). Synthetic zeolites - structure, classification, current trends in zeolite synthesis review. International Science Conference. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/322211658\\_synthetic\\_zeolites\\_-\\_structure\\_clasification\\_current\\_trends\\_in\\_zeolite\\_synthesis\\_review](https://www.researchgate.net/publication/322211658_synthetic_zeolites_-_structure_clasification_current_trends_in_zeolite_synthesis_review).
- Marques, I., Neto, V., Grilo, I., Vieira, M., y Julio, E. (2012). Recycling of Residual Sludge from Aluminium Anodizing and Lacquering in Clay Bricks - Case Study of Portuguese Industries. 4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorization, Porto, Portugal. Disponible en: [https://www.researchgate.net/.../268803321\\_Recycling\\_of\\_Residual\\_Sludge\\_from\\_Al](https://www.researchgate.net/.../268803321_Recycling_of_Residual_Sludge_from_Al)
- Martínez, J.M. (2015). Obtención de zeolitas utilizando líquidos iónicos como agentes directores de estructura (Tesis Doctoral). Universidad de Sevilla (pp 30). España. Disponible en: [https://idus.us.es/.../Tesis%20Jose%20María%20Martínez%20Blanes\\_OBTENCIÓN%2..](https://idus.us.es/.../Tesis%20Jose%20María%20Martínez%20Blanes_OBTENCIÓN%2..)
- Martínez, R. (2015). Síntesis de nuevos tamices moleculares con diámetro de poro variable y aplicaciones catalíticas. (Tesis doctoral). Disponible en: <https://m.riunet.upv.es>
- Mastinu, A., Kumar, A., Maccarinelli, G., Bonini, S.A., Premoli, M., Aria, F., Gianoncelli, A., Memo, M. (2019). Zeolite Clinoptilolite: Therapeutic Virtues of an Ancient Mineral. *Molecules*; 17;24(8):1517. Disponible en DOI: 10.3390/molecules24081517
- Mateos, A. (2017). *Síntesis y caracterización de zeolita SSZ-74 sometida a tratamientos hidrotermales* (Tesis de maestría). Universitat Politècnica de València, España. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle>
- Meier, W.M. (1986). Zeolites and Zeolite-Like Materials. In Proceedings of the Seventh International Zeolite Conference, Tokyo, Japan, 17–22; Elsevier; pp. 13–22. Disponible en: <http://publications.iupac.org/pac/pdf/1986/pdf/5810x1323.pdf>

- Meshram, A., Kumar, K. (2018). Recovery of valuable products from hazardous aluminum dross: A review. ScienceDirect, ELSEVIER. 130, pp. 95-108. ISSN 0921-3449. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.11.026>
- Milton, R. M. (1959). Molecular Sieves. U.S. Patent 2,882,243. Disponible en: <https://patentimages.storage.googleapis.com/0d/5b/0d/f350ece3f62a1f/US2882243.pdf>
- Minato, J., Yamada, H., Watanabe, Y., Hashimoto T. (2003). Adsorption of ammonium ion on crystalline Na-LTA zeolite and noncrystalline pseudomorph after Na-LTA zeolite. National Institute for Materials Science y Faculty of Engineering Hosei University. Japón. Disponible en: [https://www.jstage.jst.go.jp/article/jaie1990/14/Supplement/14\\_Supplement\\_121/\\_pdf/-char/ja](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jaie1990/14/Supplement/14_Supplement_121/_pdf/-char/ja)
- Ministerio de Industrias y Energía de España. (sf). Directiva 96/61 relativa a la prevención y control integrados de la contaminación. Metalurgia del aluminio. Disponible en: <https://prtr.es/Data/images/Gu%C3%ADa%20Tecnol%C3%B3gica%20Metalurgia%20del%20Aluminio-4CFD1924B67CB2AE.pdf>
- Monzó, M., Fernández, A., Vicent, M., Barba, A., Palomo, A. (2008). Activación alcalina de metacaolín: efecto de la adición de silicato y de la temperatura de curado. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2008, Vol. 47(1), pp.35-43. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/44389469\\_Activacion\\_alcalina\\_de\\_metacaolin\\_Efecto\\_de\\_la\\_adicion\\_de\\_silicato\\_soluble\\_y\\_de\\_la\\_temperatura\\_de\\_curado](https://www.researchgate.net/publication/44389469_Activacion_alcalina_de_metacaolin_Efecto_de_la_adicion_de_silicato_soluble_y_de_la_temperatura_de_curado)
- Morante, F. (2004). *Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, caracterización y aplicaciones*. (Tesis doctoral). Universidad Politécnica de Madrid. Madrid. Disponible en: <http://oa.upm.es/740/1/06200413.pdf>
- Moreno, M, (2015). Reciclado y valorización de residuos en la industria cementera en España, Actualización para el año 2015. Disponible en: <https://ciment-catala.org/wp-content/uploads/Informe-Institut-Cerd%ca0.pdf>

- Muhammad, A.S. (2012). Natural zeolite catalysts for integrated cracking, waterless extraction and upgrading of oilsands bitumen. Tesis doctoral. University of Alberta. Canada. Disponible en: <https://era.library.ualberta.ca>
- Nikolopoulos, N., Geitenbeek, R.G., Whiting, G.T., Weckhuysen, B.M. (2021). Unravelling the effect of impurities on the methanol-to-olefins process in waste-derived zeolites ZSM-5. *Journal of Catalysis-ELSEVIER*. Volume (396), pp. (136-147). Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.02.015>
- Nkonge, Ch., Ballance, M. (1982). A sensitive colorimetric procedure for Nitrogen Determination in Micro-Kjeldahl Method. *J. Agric. Food Chem.* 1982, 30, 416-20. Disponible en: <https://es.scribd.com/document/87497304/Berthelot-Total-Nitrogen-Determination>
- NOM-021-RECNAT (2000). Especificaciones de Fertilidad, Salinidad y Clasificación de Suelos. Estudios, Muestras y Análisis. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México. Disponible en: <http://legismex.mty.itesm.mx/normas/rn/rn021-02.pdf>
- NTE INEN 1565:(2013). Hipoclorito de sodio en solución. Método de ensayo. Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN)
- Oliveira, J.A., Cunha, F.A., Ruotolo, L.A.M. (2019). Synthesis of zeolite from sugarcane bagasse fly ash and its application as a low-cost adsorbent to remove heavy metals. *Journal of Cleaner Production, Elsevier, Vol.229 pp.956-963*. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.05.069. Disponible en: <https://scite.ai/reports/synthesis-of-zeolite-from-sugarcane-5GNWZOp?page=1>
- Ordoñez, S., Díaz, E. (2009). Zeolite's structure, Preparation and Environmental applications. *Handbook of Zeolites*. Wong, T.W (Ed), Chapter 3. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/286212965>
- Ormándi. S., Dódony. I. (2016). Synthesis and structural study of the Linde Type-A zeolite prepared from kaolinite. *Zastita Materijala*, 57 (4). DOI:[10.5937/ZasMat16045650](https://doi.org/10.5937/ZasMat16045650)
- Oyinade, A., KovoA, S., AmehAlechine, E., Patrick, H. (2015). Application Of Box-Behnken Design For Optimization Of Cation Exchange Capacity Of Zeolites Linde-Type A And Y. *Materials Science*. Disponible en: Disponible en:

<https://www.semanticscholar.org/paper/APPLICATION-OF-BOX-BEHNKEN-DESIGN-FOR-OPTIMIZATION-Oyinade-KovoA./b4076aaf5fbdda3775f5e3ca86345799173c4b07?p2df>

- Pal i , A., Valtchev, V. (2020). Analysis and control of acid sites in zeolites. *Applied Catalysis A: General*, Elsevier, 2020, 606, pp.117795. DOI: <https://10.1016/j.apcata.2020.117795>. HAL-03035450.
- Patel, P. (2008). *Studies of anodizing sludge and its uses* (Thesis de Master). The University of Waikato, New Zealand. Disponible en: <http://researchgateway.ac.nz/pdf>.
- Pellejero Alcázar, I. (2012). Fabricación de microdispositivos basados en zeolitas y su aplicación en sensores y membranas. (Tesis doctoral). Universidad de Zaragoza. España. Disponible en: <https://zaguan.unizar.es/record/7075/files/TESIS-2012-048.pdf>
- Peñafiel-Villarreal, F; Martínez-Mañez, R. (2019). Síntesis de Zeolitas utilizando como materia prima lodos de los procesos de anodizado de aluminio. *Tecnología en Marcha*. Vol. 32-3. Julio-Septiembre 2019. Pág. 12-23. Disponible en: DOI: <https://doi.org/10.18845/tm.v32i3.4476>
- Pereira. P., Ferreira. B., Oliveira. N., Nassar. E., Ciuffi. K., Vicente. M., Trujillano. R., Rives. V., Gil. A., Korili. S., and de Faria. E. (2018). Synthesis of Zeolite A from Metakaolin and Its Application in the Adsorption of Cationic Dyes. Disponible en: <https://www.mdpi.com> > pdf
- Pérez, J., Quijano, I., Lahoz, R., Mateo, E., De La Fuente, X., Coronas, J. (2008). Síntesis de zeolitas (Silicalita-1) sobre sustratos modificados mediante ablación láser. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, macla, No. 9. Disponible en: [http://www.ehu.es/sem/macla\\_pdf/macla9/macla9\\_185.pdf](http://www.ehu.es/sem/macla_pdf/macla9/macla9_185.pdf)
- Persson, A.E., Schoeman, B.J., Sterte, J., Otterstedt, J-E. (1995). Synthesis of stable suspensions of discrete colloidal zeolite (Na, TPA)ZSM-5 crystals, *Zeolites*, vol. 15, no. 7, pp. 611–619, 1995. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(95\)00070-M](https://doi.org/10.1016/0144-2449(95)00070-M)
- Plan de residuos de Navarra 2017-2027. (2016). España. Disponible en: [https://gobiernoabierto.navarra.es/sites/default/files/3295\\_plan\\_pigrn\\_anexo.pdf](https://gobiernoabierto.navarra.es/sites/default/files/3295_plan_pigrn_anexo.pdf)

- Pluth, J.J., Smith, J.V. (1979). Crystal structure of dehydrated potassium-exchanged Zeolite A. Absence of supposed zero-coordinated potassium. Refinement of silicon, aluminum-ordered superstructure. *Journal of Physical Chemistry*, 83(6): 741-749. <https://doi.org/10.1021/j100469a021>
- PNUMA (2004). Convenio de Basilea: Directrices técnicas para el reciclado/regeneración ambientalmente racional de metales y compuestos metálicos (R4). Disponible en: [http://www.minambiente.gov.co/images/AsuntosambientalesySectorialyUrbana/pdf/mercurio/Convenio\\_Basilea\\_Directrices\\_tecnicas\\_manejo\\_ambientalmente\\_racional\\_de\\_desechos\\_de\\_mercurio\\_o\\_contaminados\\_con\\_esto.pdf](http://www.minambiente.gov.co/images/AsuntosambientalesySectorialyUrbana/pdf/mercurio/Convenio_Basilea_Directrices_tecnicas_manejo_ambientalmente_racional_de_desechos_de_mercurio_o_contaminados_con_esto.pdf)
- Qiang, Z., Shen, X., Guo, M., Cheng, F., Zhang, M. (2019). A simple hydrothermal synthesis of zeolite X from bauxite tailings for highly efficient adsorbing CO<sub>2</sub> at room temperature. *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 287, October 2019, Pages 77-84-ELSEVIER. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.062>
- Rad, M. D., Fatemi, S. & Mirfendereski, S. M. 2012. Development of T type zeolite for separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> in adsorption processes. *Chemical engineering research and design*, 90 : 1687-1695. Disponible en DOI: 10.1016/j.cherd.2012.01.010
- Rai, S., Wasewar, K., Mukhopadhyay, J., Kyoo, C., & Uslu, H. (2012). Neutralization and utilization of red mud for its better waste management. *Archives of Environmental Science*, 6, 13-33. Disponible en:
- Ramírez, J.C. (1995). Conversión de n-butano en hidrocarburos aromáticos con catalizadores de zeolita ZSM-5. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Disponible en: <https://eprints.ucm.es/id/eprint/2125/1/T20062.pdf>
- Reháková, M., Cuvanová, S., Dzivák, M., Rimár, J., Gaval'ová, Z. (2004). Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. 8 (2004) 397-304. Elsevier. Disponible en: [https://www.kmizeolite.com/wp-content/uploads/2016/12/Rehakova\\_Agricultural-and-agrochemical-uses-of-natural-zeolite.pdf](https://www.kmizeolite.com/wp-content/uploads/2016/12/Rehakova_Agricultural-and-agrochemical-uses-of-natural-zeolite.pdf)

- Rios, C., Williams, C., and Fullen, M. (2009). Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. *Applied Clay Science*. ELSEVIER. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/journal/applied-clay-science/vol/42/issue/3>. pp 446-454.
- Rodolfi, P., Pelizzari, D. (2014). Optimización de una planta de tratamiento de efluentes líquidos de la industria de anodizado (Tesis de Maestría). Instituto Tecnológico de Buenos Aires. ITBA. P. 44 y 59. Buenos Aires. Argentina. Disponible en: [https://ri.itba.edu.ar/bitstream/handle/123456789/270/500891\\_Rodolfi\\_M.pdf?sequence=1](https://ri.itba.edu.ar/bitstream/handle/123456789/270/500891_Rodolfi_M.pdf?sequence=1)
- Rodríguez, J. (2006). *Nuevos métodos de síntesis de zeolitas nanocristalinas como catalizadores de craqueo de poliolefinas* (Tesis doctoral). Barcelona: Universidad Rey Juan Carlos. Barcelona. Disponible en: <http://www.isaet.org/images/extraimages/D313094.pdf>.
- Rojas, A. (2012). *Dirección de estructuras en la síntesis de zeolitas usando cationes orgánicos imidazolios* (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de Madrid. Disponible en [https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/.../56175\\_rojas\\_alejandro.pdf](https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/.../56175_rojas_alejandro.pdf)
- Rojas-Valencia, M., Espejel, F., Ramirez, R. (2014). Synthesis of zeolites using paper industry sludge as raw material. *Journal of Residuals Science and Technology*, 11(1). Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/271840249\\_Synthesis\\_of\\_Zeolites\\_Using\\_Paper\\_Industry\\_Sludge\\_as\\_Raw\\_Material](https://www.researchgate.net/publication/271840249_Synthesis_of_Zeolites_Using_Paper_Industry_Sludge_as_Raw_Material)
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.M., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., Unger, K.K. (2009). "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)". *Pure and Applied Chemistry* **66** (8). [doi:10.1351/pac199466081739](https://doi.org/10.1351/pac199466081739). Disponible en: DOI: <https://doi.org/10.1351/pac199466081739>
- Ruen-ngam, D., Rungsuk, D., Apiratikul, R., Pasavant, P. (2012). Zeolite Formation from Coal Fly Ash and Its Adsorption Potential. *Journal of the Air & Waste Management Association*. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.3155/1047-3289.59.10.1140>

- S. Katz Associates, Inc. (2004). Cupola furnace computer process model. Disponible en: <https://www.osti.gov/servlets/purl/859885>
- Saito. T., Yokobayashi. H., Ishigooka. A., Ito. I., Kito. M., and Shimada. M. (1985). Studies on production of zeolite and aluminum sulfate by reclamation of aluminum finishing sludges and waste solutions. *Journal of Japan Institute of Light Metals*, vol. 35, no. 11, pp. 624-629. Disponible en: [https://www.jstage.jst.go.jp/article/jilm1951/35/11/35\\_11\\_624/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jilm1951/35/11/35_11_624/_pdf).
- Sánchez, R., Padilla, I., López-Andrés, S., López-Delgado, A. (2018). Synthesis of zeolite from non-conventional raw materials and its use for the treatment of aqueous effluent contaminated with endocrine disruptors. CTM2012-34449. Revalorization of a hazardous waste from aluminum industry. CTM2005-01964/TECNO. *International Journal of Chemical Engineering*, 2018(4):1-11. DOI:10.1155/2018/1256197
- Sánchez. E. (1994). Aprovechamiento del catalizador usado de F.C.C de refinerías (Tesis doctoral). Universitat Jaume I Castelló. Castellón. España. Disponible en: <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/10390/sanchez2.pdf;sequence=1>
- Saneie, S., Yortson, Y.C. (1993). alkaline assisted thermal oil recovery: kinetic and displacement studies. Disponible en: <https://doi.org/10.2172/10166409>
- Saunders, F. (1988). Reclamation of Aluminum Finishing Sludges, United States Environmental Protection Agency, Cincinnati OH. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/46222087\\_Reclamation\\_of\\_aluminum\\_finishing\\_sludges](https://www.researchgate.net/publication/46222087_Reclamation_of_aluminum_finishing_sludges)
- Saunders, F., Chian, E., Harmon, C., Kratz, K., Medero, J., Pisani, M., Ramirez, R., Sezgin, M. (1984). Evaluation of process systems for effective management of aluminum finishing wastewaters and sludges, Georgia Institute of Technology, EPA-600/2-84-077. Georgia. Disponible en: <https://p2infohouse.org/ref/23/22193.pdf>
- Seff, K., Mellum, M.D. (1984). The silicon/aluminum ratio and ordering in zeolite A. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(16): 3560-3563



- Sharma, P., Hee-Han, M., Cho, C-H. (2015). Synthesis of Zeolite Nanomolecular Sieves of Different Si/Al Ratios. *Journal of Nanomaterials*, V (2015), article ID 912575. Disponible en: <https://doi.org/10.1155/2015/912575>
- Sherman, J.D. (1999). Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves. *PNAS*; 96 (7) 3471-3478. Disponible en: <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3471>
- Shevtsova, G. (1991). Zeolitas en catálisis. *Revista de Química*. Vol. V No. 2. <https://revistas.pucp.edu.pe>
- Sites, J. *Braz. Hem. Soc.*; Vol. 6, No 4, 393-403.. Disponible en: <http://static.sites.sbq.org.br/jbcs.sbq.org.br/pdf/v6n4-14.pdf>
- Smith, J. V. *Topochemistry of Zeolites and Related Materials*. 1. Topology and Geometry. *Chem. Rev.* (Washington, DC, U. S.) 1988, 88(1), 149–182. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr00083a008>
- Soria, L. (2013). *Diseño de un plan de producción basado en un análisis del inventario y de la demanda* (Tesis de magister). Pontificia Universidad Católica, Quito, Ecuador.
- Sprynskyy, M. J. (2009). Solid-liquid-solid extraction of heavy metals (Cr, Cu, Cd, Ni and Pb) in aqueous systems of zeolite-sewage sludge. *J. Hazard Mater.* 161(2-3):1377-83. Disponible en DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.101
- Sun, Q., Xie, Z., Yu, J. (2018). The state-of-the-art synthetic strategies for SAPO-34 zeolite catalysts in methanol-to-olefin conversion, *National Science Review*, Volume 5, Issue 4, July 2018, Pages 542 558, <https://doi.org/10.1093/nsr/nwx103>
- Supaporn, D., Noppadon, C., & Kanokorn, H. (2006). Synthesis of Zeolite A from Aluminium Etching By-product. The 2nd Joint International Conference on “Sustainable Energy and Environment”. Disponible en: <http://www.jgsee.kmutt.ac.th/see1/cd/file/E-045.pdf>
- Tan, H., et al. (2018). Utilization of lithium slag by wet-grinding process to improve the early strength of sulphoaluminate cement paste. *Journal of Cleaner Production-ELSEVIER*, 205, 536-551. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.027>

- Taparcevska, J., Markovska, L., Koumanova, B., Meshko, V. (2010). Diffusion models for adsorption kinetics of Zn(2+), Cd(2+) and Pb(2+) onto natural zeolite. *Water Sci Technol.* 2010; 62(5):1136-42. Disponible en DOI: 10.2166/wst.2010.918
- Thomas, R. (2010). *High Temperature Processing of Kaolinitic Materials* (Tesis Doctoral): School of Chemical Engineering College of Engineering and Physical Sciences. The University of Birmingham. Disponible en: <https://core.ac.uk/download/pdf/33528378.pdf>
- Tong, F., Ji, W., Li, M., Zeng, C., Zhang, L. (2014). Investigation of the crystallization of zeolite A from hydrogels aged under high pressure. *CrystEngComm.* Issue 36, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4CE00688G>.
- Torres, M., (2014). *Estudio Numérico de Flujo Turbulento Cargado con Partículas Sólidas a través de Canales y tuberías de sección variable* (Tesis Doctoral). Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España
- Tounsi, H., Mseddi, S., Djemal, S. (2010). Hydrothermal Synthesis of Na-LTA, Na-X and HS Zeolites from Tunisian Sand and Aluminum Scraps. *Materials Science Forum Vols. 636-637 (2010) pp 1389-1396*, Online available since 2010/Jan/12 at [www.scientific.net](http://www.scientific.net)©(2010) Trans Tech Publications, Switzerland, doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.636-637.1389>
- Tosheva, L. and Valtchev, V. P. 2005. Nanozeolites: Synthesis, crystallization mechanism, and application. *Chem. Mater.*,17(10): 2494-2513. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/cm047908z>
- Treacy, M.M., Higgins, J.B. (ed.). (2001). *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*. Amsterdam, Holland: ELSEVIER.
- Trochez, J., Mejía de Gutiérrez, R., Rivera, J., Bernal, S. (2015). Synthesis of geopolymer from spent FCC: Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> molar ratios. Disponible en: <https://doi.org/10.3989/mc.2015.00814>
- Umaña, J., Mata, J., Querol, X. (2002). *Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón*. (Tesis Doctoral). Universitat Politècnica De Catalunya. Departament D'Enginyeria Minera I Recursos Naturals, España. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10803/6982>.

- United States Environmental Protection Agency-EPA (2017). National Recommended Water Quality Criteria - Aquatic Life Criteria Table. Disponible en: <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-aquatic-life-criteria-table>
- UPV, ([https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm03/pfcm3\\_4\\_1.html](https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm03/pfcm3_4_1.html))
- Vargas, M., Montero, M. (2006). Estudio del uso del lodo residual de la empresa Extralum S. A. como material alternativo en la fabricación de cementos especiales. *Tecnología en Marcha. Vol. 19-3 – 2006. Disponible en:* <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/4835816.pdf>.
- Verdoliva, V., Saviano, M., De Luca, S. (2019). Zeolites as Acid/Basic Solid Catalysts: Recent Synthetic Developments. *Catalysts*, [online] 9(3), p.248. Disponible en: <https://dx.doi.org/10.3390/catal9030248>
- Villaquirán. M., Mejía. R., Gordillo. M., y Constanza-Gallego. N. (2016). Producción de zeolitas de baja sílice a partir de caolín colombiano. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.riit.2016.01.010>Get rights and content
- Wajima, T., Ikegami, Y. (2007). Synthesis of zeolitic materials from waste porcelain at low temperature via two-step alkali conversion, *Ceramics International* 33 (2007) 1269–1274. ELSEVIER. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.05.020>
- Wajima, T., Ikegami, Y. (2009). Synthesis of crystalline zeolite-13X from waste porcelain using alkali fusion, *Ceramics International* 35 (2009) 2983-2986. ELSEVIER. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.03.014>
- Wajima, T., Ikegami, Y. (2009). Synthesis of Zeolite X from Waste Sandstone Cake Using Alkali Fusion Method. *J. Japan Inst. Metals*, Vol. 73, No. 2. pp. 124-23. Disponible en: [https://www.jstage.jst.go.jp/article/jinstmet/73/2/73\\_2\\_124/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jinstmet/73/2/73_2_124/_pdf)
- Wallau, M., Schuchardt, U. (1995). Catalysis by Metal Containing Zeolites. I: Basic Sites, *J. Braz. Hem. Soc.*; Vol. 6, No 4, 393-403.. Disponible en: <http://static.sites.sbq.org.br/jbcs.sbq.org.br/pdf/v6n4-14.pdf>

- Wang, S., Peng, Y. (2009). "Natural zeolites as effective adsorbents in water & wastewater treatment" (PDF). *ELSEVIER-Chemical Engineering Journal*. 156 (1): 11–24.
- Wang, Y.Z., Wang, L., Xu, H.M., Luo, S.H. (2013). Fabrication of Nano Zeolite P from Coal Fly Ash by Combining Alkaline — Fusion and Hydrothermal Reactions. *Key Engineering Materials (KEM)*, Vol. 591, 126–129.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.591.126>
- Wang, Z., Luo, Y., Li, X., Yang, W. (2020). Controllable synthesis of ZSM-11/ZSM-5 intergrowth zeolite using 1,3-cyclohexanedimethanamine as organic template. *J Porous Mater* 27, 1329–1337. <https://doi.org/10.1007/s10934-020-00905-0>
- Wang, L. (2016). *Crystal-chemical studies of cation-exchanged zeolite A* (Tesis Doctoral). Universität Bremen. Germany. Disponible en: <https://dnb.info/111486921X/34>
- Wayne, J. (1969). Temperature effects on growth and nucleation rates in mixed suspension crystallization (Tesis Doctoral). Engineering, Chemical. Iowa State University. Iowa. USA. Disponible en:  
<https://lib.dr.iastate.edu/cgi/viewcontent.cgi?referer=https://www.google.com/&httpsredir=1&article=5104&context=rtd>
- Wingenfelder, U., Nowack, B., Furrer, G., Schulin, R. (2005). Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite. *A Water Research*; 39(14):3287-97. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.017>
- Witte, L. C., Villarroel-R, J., Araldi Da Silva, B., Mignoni, M.L., Castellã Pergher, S.B. (2016). Synthesis and Characterization of Al-TON Zeolite Using a Dialkylimizadolium as Structure-Directing Agent. *Mat. Res.* vol.19 no.6 São Carlos Nov./Dec. 2016 Epub Nov 07, 2016. Disponible en: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0041>
- World Aluminium. (2017). Primary aluminium production. Disponible en: [www.world-aluminium.org/statistics](http://www.world-aluminium.org/statistics)
- Xu, H., Shang, J., Wu, Q., Chen, W., Lei, C., Zhu, Q., Han, S., Fei, J., Zheng, A., Zhu, L., Meng, X., Maurer, S., Dai, D., Parvalescu, A-N., Muller, U., Xiu, F-S. (2019). Direct synthesis of aluminosilicate SSZ-39 zeolite using colloidal silica

as a starting source. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 26, 25112-23117.

Disponibile en: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b03048>

Yang, Y., Tomlinson, D., Kennedy, S., y Zhao, Y. (2006). Dewatered alum sludge: a potential adsorbent for phosphorus removal. *Water Science Technology*, 54 (5): 207-213. Disponibile en: <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2006.564>

Ye, L., Cao, F., Ying, W., Fang, D., Sun, Q. (2010). Methanol Conversion on SAPO-34 Catalysts Synthesized by Tri-templates. *MRS Online Proceedings Library* **1279**, 22 (2010). <https://doi.org/10.1557/PROC-1279-22>

Yoldi, M., Fuentes-Ordoñez, E. G., Korili, S.A., Gil, A. (2019). Zeolite synthesis from industrial wastes. *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 287, October 2019, Pages 183-191. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.06.009>

Yoshioka, T., Liu, Z., Iyoki, K., Chokkalingam, A., Yonezawa, Y., Hotta, Y., Ohnishi, R., Matsuo, T., Yanaba, Y., Ohara, K., Takewaki, T., Sano, T., Okubo, T., Wakihara, T. (2021). Ultrafast and continuous-flow synthesis of AFX zeolite via interzeolite conversion of FAU zeolite. *Journal of React. Chem. Eng.*, 2021,6, 74-81. Disponibile en: <https://doi.org/10.1039/D0RE00219D>

Yue, Y., Liu, H., Yuan, P., Yu, C., Bao, X. (2015). One-pot synthesis of hierarchical FeZSM-5 zeolites from natural aluminosilicates for selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>, *Scientific Reports*, vol. 5, article 9270, 2015. Disponibile en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4366855/>

Zhu, N., Shan, Y., Shan, W., Sun, Y., Liu, K., Zhang, Y., He, H. (2020). Distinct NO<sub>2</sub> Effects on Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-39 in the Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *Environ. Sci. Technol.* 2020, 54, 23, 15499–15506. Disponibile en: <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06256>

Zubowa, H-L., Kosslick, H., Muller, D., Richter, M., Wilde, L., Fricke, R. (2008). Crystallization of phase-pure zeolite NaP from MCM-22-type gel compositions under microwave radiation, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol.109, 542-548. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.06.002>

## Páginas WEB

[http://www.wrc.org.za/Knowledge%20Hub%20Documents/Water%20SA%20Journals/Manuscripts/1998/03/WaterSA\\_1998\\_03\\_jul98\\_p237.pdf](http://www.wrc.org.za/Knowledge%20Hub%20Documents/Water%20SA%20Journals/Manuscripts/1998/03/WaterSA_1998_03_jul98_p237.pdf)

<https://pdfs.semanticscholar.org/f6cf/cd371982437a9c02f6eb9597a6cdf8ccd394pdf>

(Merck,[https://www.sigmaaldrich.com/EC/es/product/sigald/338443?gclid=EAIaIQobChMIz82-jv728QIVhYKGCCh3Mrgi3EAAYAAEgLyDfD\\_BwE](https://www.sigmaaldrich.com/EC/es/product/sigald/338443?gclid=EAIaIQobChMIz82-jv728QIVhYKGCCh3Mrgi3EAAYAAEgLyDfD_BwE)).

Alibaba, <https://www.alibaba.com/showroom/sodium-silicate-price.html>

UPV, ([https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm03/pfcm3\\_4\\_1.html](https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm03/pfcm3_4_1.html))

<https://www.intechopen.com/chapters/74650>