

UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Síntesis de adsorbentes a partir de subproductos microparticulados de la actividad minera de cantera**

**Ferley Yussef Castillo Rodríguez**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de ingeniería Departamento de ingeniería química y ambiental  
Bogotá, Colombia  
2023

# **Síntesis de adsorbentes a partir de subproductos microparticulados de la actividad minera de cantera.**

**Ferley Yussef Castillo Rodríguez**

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ingeniería Química**

Director:

Hugo Martín Galindo Valbuena

Línea de Investigación:

Conversión físico química de residuos mineros

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de ingeniería, Departamento de ingeniería química y ambiental

Bogotá, Colombia

2023

*A mis padres y familia*

*Por su apoyo incondicional y preocupación, sus consejos y aliento. A mi esposa por su ejemplo, mis hijos por su entusiasmo. A mi director por su compromiso y su apuesta en mi desempeño académico.*

## Agradecimientos

A la UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA por brindarme el espacio académico y científico para desarrollar esta tesis de maestría.

Al laboratorio de química y el profesor Carlos Alexander Trujillo por sus conceptos sobre el tema investigado que orientaron el curso de la tesis

Laboratorios de ingeniería química por acogerme en la realización de los experimentos que demandaron esta tesis.

A los compañeros de grupo de investigación; Santiago, Sebastián y Adriana, por su ayuda, colaboración y compromiso con este proyecto.

A Min-ciencias por el soporte financiero de esta tesis de maestría a través del proyecto de investigación *Intensificación mediante el uso de microondas del proceso de síntesis de zeolitas y aluminosilicatos amorfos a partir de residuos mineros microparticulados producidos en la sabana de Bogotá*, financiado a través de la convocatoria 776-2017 CONFORMACION DE UN BANCO DE PROYECTOS ELEGIBLES DE GENERACION DE NUEVO CONOCIMIENTO – 2017.

# Resumen

Las actividades de explotación minera de cantera a cielo abierto para la producción de agregados para la industria de la construcción producen un subproducto microparticulado que hasta ahora no presentan aplicaciones económicas ni tecnológicas viables. La distribución de tamaño de partícula de este subproducto impide su aplicación en la formulación de concretos. La carencia de aplicaciones para este material particulado ha llevado a su clasificación como *residuo sólido*, cuya disposición final es la apilado a cielo abierto; debido a este apilamiento, las partículas sólidas son dispersadas fácilmente por corrientes de aire y aguas lluvias, impactando negativamente fuentes hídricas, suelos, vegetación y establecimientos urbanos alrededor del lugar de disposición final del material.

Atendiendo a la problemática ambiental generada por estos sólidos y su disposición final, esta investigación se planteó el objetivo de desarrollar procesos de conversión que permitan transformar a este residuo en materiales con aplicaciones tecnológicas tales como zeolitas. El sólido, denominado usualmente como fino de cantera o fino producido en la molienda de roca de cantera, es una mezcla de arcillas, cuarzo, materia orgánica y pedazos de vidrio, plásticos y metales. El uso de este microparticulado en procesos de conversión físico-químicos permitirá posicionar a este sólido como una materia prima de bajo costo para síntesis inorgánicas. Así mismo, la percepción de los finos como materia prima se ajusta a los preceptos de la economía circular.

El proceso de conversión del fino de cantera está basado en una hidrólisis alcalina hidrotérmica que produce un material sólido además de silicatos solubles. El producto sólido de la hidrólisis, que es el de interés en esta investigación, fue identificado como la zeolita analcima mediante difracción de rayos X. 3 g de zeolita son obtenidos a partir de 12 g de fino de cantera durante el tratamiento hidrotérmico. La zeolita analcima fue empleada en esta tesis como precursor de procesos hidrotérmicos de activación alcalinos y ácidos que buscaron potenciar su capacidad de retención de adsorbatos en procesos de adsorción. Las condiciones empleadas para las activaciones usaron diferentes ácidos y mezclas de estos, así como diferentes bases y mezclas. Las activaciones con diferentes sistemas alcalinos y básicos fueron promovidas por la actividad diferencial que presentan los ácidos o bases en los procesos de remoción de aluminio o silicio de la estructura del precursor. La modificación de la relación Si/Al en la estructura del material precursor, así como el proceso de remoción,

presentan un efecto notable en las propiedades del sólido remanente que puedan llevar a la obtención de un buen adsorbente. Soluciones acuosas de los ácidos nítrico, clorhídrico y fosfórico fueron empleadas para las activaciones ácidas; mientras que soluciones de los hidróxidos de sodio y potasio fueron empleadas para las activaciones básicas. Los materiales producidos mediante las activaciones ácidas no mostraron capacidad de adsorción de metales pesados o moléculas orgánicas; los materiales activados básicamente desplegaron capacidad de adsorción de plomo, la cual fue caracterizada mediante isothermas de adsorción empleando disoluciones sintéticas del catión.

Un resultado interesante de este trabajo fue la conversión interzeolítica de la analcima en merlinoita, que es una zeolita bastante atractiva para procesos de retención de dióxido de carbono. Las conversiones interzeolíticas reportadas en la literatura están basadas principalmente en la zeolita Faujasita y no hay reportes sobre el uso de analcima como estructura de partida para este tipo de interconversiones. Desafortunadamente esta aplicación no pudo ser investigada en esta tesis debido tiempo y factores económicos. La capacidad de retención de plomo por parte de la merlinoita fue evaluada en este trabajo mostrando resultados prometedores con capacidades de adsorción alrededor de los 250 mg Pb<sup>2+</sup>/g zeolita.

**Palabras clave: (Adsorción, zeolitas, residuos mineros, hidrolisis, cristalización, catálisis.).**

# Synthesis of adsorbents from microparticulate by-products of quarry mining activity.

## Abstract

The exploitation of open-pit quarries for the production of aggregates used in the construction industry produces microparticulated wastes that so far have no viable economic or technological applications. The particle size distribution of this by-product prevents its application in the concrete formulation. The lack of applications for these particulate matter determines them as *solid waste*, the final disposal of which is open piles; due to this stacking, the solid particles are easily dispersed by air currents, rainwater, negatively impacting water sources, solids vegetation and urban places around the place of final disposal of the material.

Attending to the environmental problems generated by these solids and their final disposal, this research it was proposed to develop conversion processes allow modified this waste in to materials with technological applications such as adsorption. The solid, usually called *quarry fines* or *fines produced in the grinding of quarry rock*, is a mixture of clays, quartz, organic matter and pieces of glass, plastics and metals. The use of this microparticle in physicochemical conversion processes will allow this solid to be positioned it as a raw material of low cost for organic synthesis. Likewise, the perception of quarry fines as a raw material is in line with the precepts of the circular economy.

The quarry fine conversion process is based on a hydrothermal alkaline hydrolysis that produces a solid material in addition soluble silicates. The solid product of hydrolysis, which is of interest in this research, was identified as analcime zeolite by X-ray diffraction. from 12 g of treated fine quarry solids, three grams of solid product are obtained during the hydrothermal process. Analcime zeolite was used in this research as a precursor for alkaline and acid hydrothermal activation processes that sought to enhance its adsorbate retention capacity in adsorption processes. The conditions used the activation used different acids and mixtures of these, as well as different bases and mixtures of these. The activations whit different alkaline and basic system were promoted by the different activity that the acids or bases present in the aluminum or silicon removal processes from the precursor framework. The modification of the

Si/Al ratio in the framework of the precursor material, as well as the removal process, have a notable effect on the properties of the remaining solid that can lead to obtaining a good adsorbent. Aqueous solutions of nitric, hydrochloric and phosphoric acids were used for the basic activations. The materials produced by acid activation did not show adsorption capacity for heavy metals or organic molecules and the activated materials basically showed adsorption capacity for lead, which was measured by adsorption isotherms using synthetic solutions of the cation.

An interesting result of this work was the interzeolitic conversion of the analcime in to merlinoite, which is a very attractive zeolite for carbon dioxide retention processes. The interzeolitic conversion reported in the literature are mainly based on the fausajite zeolite and there are not reports for the use of analcima as starting structure for this type of interconversions. Unfortunately this application could not be investigated in this research due to time and economic factors. The lead retention capacity of the merlinoite was evaluated in this work, showing promising results with adsorption capacities of around 250 mg Pb<sup>2+</sup>/g zeolite.

**Keywords: (Adsorption, zeolite, waste mining, hydrolysis, crystallization, catalysis.)**



# Contenido

<b>Introducción</b> .....	<b>13</b>
<b>1. Marco teórico y estado del arte</b> .....	<b>16</b>
1.1. Problemática ambiental en la Industria Minera de canteras para la producción de agregados .....	16
1.2. Zeolitas .....	18
1.3. Métodos de síntesis de materiales inorgánicos zeolíticos.....	20
1.3.1 Procesos de síntesis hidrotérmica.....	20
Sol-gel.....	21
Uso de plantillas .....	22
Síntesis asistida con microondas .....	22
1.4 Variables de síntesis .....	23
Efecto del agua .....	23
Temperatura.....	24
Reactivos fuentes de silicio y Aluminio .....	24
Agentes mineralizantes .....	25
Composición del medio de cristalización .....	25
1.5 Adsorción .....	27
Isotermas de Adsorción.....	28
<b>2. Metodología</b> .....	<b>29</b>
2.1. Caracterización del fino de cantera .....	32
2.2. Zeolitización hidrotérmica directa del material fino de cantera.....	33
2.3 Activación del material .....	34
2.4 Ensayos de adsorción de los materiales activados.....	37
2.5 Isotermas de adsorción .....	39
2.6 Modificación a materiales activados.....	40
<b>3. Análisis y resultados</b> .....	<b>42</b>
3.1. Caracterización del sólido microparticulado de cantera.....	42
3.2. Zeolitización hidrotérmica directa del material fino de cantera.....	44
3.3. Ensayos de adsorción .....	48
3.4. Isotermas de adsorción .....	51
3.5 Caracterización de los materiales activados.....	53
Caracterización de Z-K(2)-24 .....	53
Caracterización de Z-K(2)-48 .....	55
Caracterización de ZK 80 modificado con tratamiento en medio ácido (ZK 80 mod) .....	60
Caracterización de Z HN 5 .....	61
3.6 Conversión interzeolítica analcima-merlinoita .....	62
<b>4. Conclusiones y recomendaciones</b> .....	<b>64</b>
4.1. Conclusiones .....	64
4.2. Recomendaciones .....	65
<b>5. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>68</b>

## Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1 Estructura principal SiO <sub>4</sub> -.....	18
Figura 1-2 Estructuras terciarias de zeolitas.....	19
Figura 1-3 Horno microondas tomada de laboratorio de catálisis Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.....	23
Figura 1-4 Diagrama de fases.....	26
Figura 1-5 Clasificación IUPAC de los isoterma.....	28
Figura 2-1 diagrama metodología empleada.....	42
Figura 3-1 Patrón de difracción para el fino de cantera correspondiente a cuarzo.....	42
Figura 3-2 Patrón de difracción de rayos X del material zeolítico obtenido en la síntesis hidrotérmica alcalina empleando el fino de cantera como materia prima.....	45
Figura 3-3 Micrografía del material sintetizado mediante procesos hidrotérmicos alcalinos empleando el fino de cantera como materia prima.....	46
Figura 3-4 Isoterma de adsorción/desorción de la zeolita analcima producida en la zeolitización directa del fino de cantera.....	47
Figura 3-5 Capacidades de adsorción de fenol de los materiales activados en medio ácido y básico.....	49
Figura 3-6 Adsorción de Pb <sup>2+</sup> <sub>(Ac)</sub> por parte de los materiales activados.....	50
Figura 3-7 Isoterma experimental de adsorción de plomo del material Z-K(2)-24.....	52
Figura 3-8 Isoterma experimental de adsorción de plomo del material Z-K(2)-48.....	53
Figura 3-9 Patrón de difracción del material Z-K(2)-24.....	54
Figura 3-10 Micrografías electrónicas de barrido del material Z-K(2)-24.....	54
Figura 3-11 Isoterma de adsorción/desorción del material Z-K(2)-24.....	55
Figura 3-12 Patrón de difracción del material Z-K(2)-48.....	56
Figura 3-13 Micrografías electrónicas de barrido del material Z-K(2)-48.....	57
Figura 3-14 Isoterma de adsorción/desorción del material Z-K(2)-48.....	57
Figura 3-15 Patrón de difracción del material ZK 80.....	59
Figura 3-16 Isoterma de adsorción/desorción del material ZK 80.....	59
Figura 3-17 Patrón de difracción del material ZK 80 mod.....	60
Figura 3-18 Isoterma de adsorción/desorción del material ZK 80 mod.....	61
Figura 3-19 Isoterma de adsorción/desorción del material Z HN 5.....	62

## Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1 Valor agregado por la actividad económica .....	17
Tabla 2-1 Condiciones empleadas para las activaciones ácidas del precursor.....	36
Tabla 2-2 Condiciones empleadas para las activaciones básicas del precursor .....	37
Tabla 2-3 Condiciones experimentales de la nube de ensayos de adsorción de fenol por parte de los materiales activados.....	38
Tabla 2 -4 Condiciones experimentales de la nube de ensayos de adsorción de $Pb^{2+}$ por parte de los materiales activados .....	39
Tabla 2-5 Condiciones de los ensayos empleadas para la medición de las isothermas de adsorción de los materiales activados Z-K(2)-24 y Z-K(2)-48 .....	40
Tabla 2-6 Condiciones de las modificaciones para los ensayos ZK80 y AZK2-7-12 .....	41
Tabla 3-1 Análisis semicuantitativo por fluorescencia de rayos X del fino de cantera y de las fracciones +230 y +270.....	43
Tabla 3-2 Análisis granulométrico por tamizado efectuado a tres muestras del sólido de cantera. ....	44
Tabla 3-3 Análisis semicuantitativo por fluorescencia de rayos x el material sintetizado en la conversión hidrotermica alcalina del fino de cantera.....	46
Tabla 3-4 Adsorción de fenol por parte de los materiales activados .....	49
Tabla 3-5 Adsorción de $Pb^{2+}_{(Ac)}$ por parte de los materiales activados.....	50
Tabla 3-6. Distribución en equilibrio de adsorción de plomo para los materiales Z-K(2)-24 y Z-K(2)-48.....	52

Tabla 3-7 Composición química de los materiales Z-K(2)-24 y Z-K(2)-28 medida con fluorescencia de rayos X.....58

## Abreviaturas

### Abreviatura Término

---

IUPAC	Unión internacional de química aplicada
SBET	Área superficial específica BET
BET	Brunauer- Emmett –Teller
DRX	Difracción de rayos x
SEM	Microscopia electrónica de barrido
UPME	Agencia de protección ambiental de Estados Unidos
PIB	Producto Interno Bruto
XFR	Fluorescencia de rayos x
ANA	Analcima
MER	Merlinoita
IZA	Internacional Zeolite Association

# Introducción

La construcción e infraestructura a nivel mundial dependen en gran medida de la actividad minera a cielo abierto que produce minerales superficiales no metálicos para la fabricación de agregados, arenas de cantera y triturados. Estas actividades y especialmente la molienda de roca generan sólidos considerados subproductos o residuos sólidos debido a que no son útiles para la industria de la construcción por su tamaño de partícula enriquecido con tamaños inferiores a malla Tyler 30 [1]. Esta distribución de tamaño de partícula es la fuente de la denominación como finos de cantera de estos subproductos. La carencia de aplicaciones económicas viables para los finos ha llevado a que su disposición final, consistente en el apilamiento a cielo abierto, sea la causa de problemas ambientales y de salud pública debido a la dispersión de las partículas del sólido por acción del viento y de las lluvias. Luego de ser arrastrado, el material se sedimenta fácilmente en el lecho de corrientes hídricas naturales o en los suelos y vegetación, afectando tanto a los ecosistemas circundantes como a la salud de comunidades vecinas.

De acuerdo con la información reportada para Colombia por la Unidad de Planeación Minero Energética (UPME), para el año 2019 se estimó una extracción de alrededor de 5.7 millones de m<sup>3</sup> de arcillas silíceas por parte de canteras dedicadas a actividades de explotación, trituración y tamizado de material de cantera. El crecimiento sostenido de la industria de la construcción, implica un aumento constante en la producción del fino de cantera, por lo que se demanda el desarrollo de aplicaciones del sólido que garanticen los ciclos económicos circulares. La literatura disponible reporta numerosas investigaciones de aplicaciones de este sólido como sustituto parcial de la arena en la formulación de concretos y morteros [2]–[11]; también se disponen de reportes del uso de los finos de cantera como rellenos en la construcción de carreteras [12], [13]. Sin embargo, este uso no está consolidado y quedan aún inquietudes por resolver relacionadas con la resistencia mecánica, durabilidad y estabilidad del mortero formulado con este sólido. Las propiedades del material fino de cantera llevan al uso de proporciones de agua elevadas con el fin de lograr la trabajabilidad del mortero; el aumento de la proporción de agua mengua la resistencia mecánica del fraguado.

El alto contenido de silicio de estos sólidos los perfila como precursores de bajo costo en procesos de síntesis de materiales tales como zeolitas. Sin lugar a duda, la aplicación del sólido en procesos de conversión es una alternativa valiosa no solo al uso de un material como fuente de silicatos, también a la mitigación de los problemas ambientales y de salud pública que se derivan de su apilamiento final. En ese sentido se promueve la importancia de concebir los residuos industriales como materias primas en procesos novedosos que los conviertan en materiales funcionales.

Con base en los procesos químicos inorgánicos, la conversión del fino de cantera en materiales con propiedades sintonizables de acuerdo con la aplicación perseguida es una apuesta tangible de desarrollo industrial para un país como Colombia. Un ejemplo interesante es el desarrollo de materiales adsorbentes mediante la modulación por operaciones físicas y químicas de propiedades tales como composición, porosidad, cristalinidad, área superficial y funcionalidad de la superficie; esta última centrada en alcanzar la compatibilidad entre el adsorbente y el adsorbato. Parte de la motivación para la propuesta de conversión del fino de cantera que encierra este trabajo, se encontró en reportes sobre el uso de residuos industriales o agrícolas como fuente de silicio para la síntesis de materiales zeolíticos, tales como cenizas volantes [14]–[19], cenizas de cascarilla de arroz [20]–[24] y cenizas del bagazo de la caña de azúcar [25]–[28]; al igual que en el objetivo de esta tesis, estas investigaciones buscaron desarrollar procesos de modificación de estos residuos que les otorgaran viabilidad en aplicaciones tecnológicas y por ende contribuyeran en la búsqueda de disposiciones finales diferentes a las actuales, que los lleven a ser la fuente de problemas ambientales.

Este trabajo es parte de un proyecto de investigación que tiene como objetivo transformar en zeolitas a los finos provenientes de la molienda de roca de cantera. En este proyecto de investigación los finos son primariamente transformados en silicatos por efecto del mecanismo de transporte del silicio a la fase acuosa en la hidrólisis. Además de los silicatos solubles, el proceso hidrotérmico también produce un precipitado sólido que representa el 25 % de la conversión de los finos. La formación del producto sólido es inevitable debido a las condiciones del proceso y la presencia de aluminio en los finos.

Esta tesis enfoca su atención en el producto sólido y busca a través de su modificación físico-química, mediante tratamientos ácidos y básicos, adecuar sus propiedades tales como composición, identidad química, etc. en función de su desempeño como adsorbente de moléculas orgánicas y cationes metálicos. En este documento al producto sólido objeto de las modificaciones se le denomina precursor y a las modificaciones hidrotérmicas se les llaman activaciones ácidas y básicas. Debido a que el producto sólido es el material de interés en este trabajo, y adicionalmente es una zeolita (tal como se comentará más adelante), a la reacción de la síntesis hidrotérmica del fino de cantera se le denomina síntesis directa o zeolitización del fino de cantera.

Este proyecto fue financiado por Colciencias a través de la convocatoria 776-2017 CONFORMACION DE UN BANCO DE PROYECTOS ELEGIBLES DE GENERACION DE NUEVO CONOCIMIENTO – 2017. El proyecto presentado y financiado se llamó *Intensificación mediante el uso de microondas del proceso de síntesis de zeolitas y aluminosilicatos amorfos a partir de residuos mineros microparticulados producidos en la sabana de Bogotá.*

# **1. Marco teórico y estado del arte**

## **1.1. Problemática ambiental en la Industria Minera de canteras para la producción de agregados**

La industria minera de canteras en la producción de agregados para la construcción acarrea impactos ambientales negativos que se matizan no solo en el arrasamiento de los ecosistemas asiento de la cantera, sino también en la producción de subproductos en los procesos de molienda y consistentes en material microparticulado sin uso alguno en construcción por su tamaño de partícula inferior a malla 30. Este tamaño además de limitar la aplicación del material, lo hace proclive a la dispersión fácil por parte de corrientes de viento y lluvias y la precipitación final en zonas aledañas, e inclusive lejanas (esto depende de la intensidad de los vientos y de las lluvias) al sitio de explotación. La dispersión y precipitación enmarca estos residuos como peligrosos ya que alteran drásticamente los ecosistemas acuáticos y terrestres, fuentes hídricas, cultivos y vertederos [29], [30].

Lograr un equilibrio entre la producción y métodos amigables con el medio ambiente es un factor importante para la producción de agregados. En Colombia el sector de la infraestructura y la construcción aportó cerca del 11 % del producto interno bruto PIB en el 2019, consolidándose como la segunda actividad económica más importante; Sin embargo, en calidad de motor de desarrollo económico se ve menoscabada con el impacto negativo que conlleva la generación de residuos sólidos sin disposición armoniosa y compatible con el medio ambiente, la Tabla 1-1, indica el crecimiento de la explotación de canteras en 2.1 % en el 2019 con respecto al año anterior (datos pre-pandemia), de allí la necesidad de buscar soluciones a las problemáticas ambientales vinculadas con la generación de estos subproductos en las canteras.

Se estima que la producción del fino de cantera a nivel mundial es del orden de 20 millones de toneladas, por esta razón se hace necesario identificar posibles aplicaciones de este residuo. Estudios e investigaciones sobre la incorporación del particulado en alguna



cadena productiva han sido exclusivamente orientados en la construcción como sustituto parcial de arenas para la formulación de morteros. La mayor dificultad en esta aplicación reside en la demanda intensiva de agua del mortero para lograr las propiedades de fluidez adecuadas, que contrasta con el agua permitida para mantener la resistencia mecánica del fraguado. La riqueza del material en especies de silicio y aluminio son la motivación del desarrollo de esta investigación, que aborda la presencia de estos elementos para validar la propuesta de emplear los finos de canteras como donores en síntesis directa de aluminosilicatos cristalinos y su posterior activación en busca de materiales adsorbentes.

Tabla 1-1 Valor agregado por la actividad económica

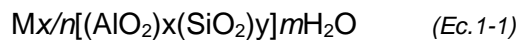
Actividad económica	Tabla de crecimiento		
	Serie original		serie corrida de efecto estacional y calendario
	Año corrido	Anual	Trimestral
	2019	2019	2019
	2018	2018	2018
Agricultura y ganadería	2,8	3,9	1,5
Explotación de minas y canteras	2,1	2	-0,7
Industria manufacturera	1,6	1,4	0,6
Suministro de electricidad gas vapor y aire acondicionado	2,8	2,7	0,3
Construcción	-1,3	-0,1	1,9
Comercio al por mayor y por menor	4,9	4,7	0,2
Información y comunicación	1,7	0,4	1,2
Actividades financieras y de seguros	5,7	4,6	-1,6
Actividades inmobiliarias	10	2,8	0,6
Actividades profesionales científicas y técnicas	3,7	3,6	0
Administración pública, defensa educación y salud	4,9	4,9	1,7
Actividades artísticas de entretenimiento y recreación y otras actividades de servicio	3,4	2,4	0
<b>Valor agregado bruto</b>	<b>3,2</b>	<b>3,2</b>	<b>0,4</b>
Total impuestos menos subvenciones de los productos	4,6	5,3	1
<b>Producto Interno Bruto</b>	<b>3,3</b>	<b>3,4</b>	<b>0,5</b>

Fuente: Adaptado de DANE

## 1.2. Zeolitas

Las zeolitas son estructuras cristalinas inorgánicas microporosas producidas por la asociación de unidades básicas tetraédricas  $TO_4$  a través de los oxígenos ubicados en los vértices (Figura 1-1). El átomo central de los tetraedros, representado con la letra T, es silicio o aluminio. La microporosidad está definida por canales tridimensionales regulares. Debido a la regularidad de la microporosidad, estos aluminosilicatos cristalinos son usadas en procesos de adsorción o separación de moléculas, lo que lleva a su denominación como tamices moleculares.

La fórmula general de las zeolitas se describe a continuación:



Donde cationes M de valencia  $n$  neutralizan las cargas negativas presentes en la red del aluminosilicato [31].

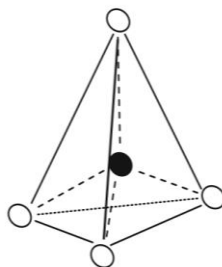


Figura 1-1 Estructura principal  $SiO_4$ . [32]

Las primeras síntesis de zeolitas fueron estudiadas por Richard Barrer usando reactivos como silicatos de sodio  $Na_2SiO_3$  y procesos hidrotérmicos. La mezcla entre el silicato de sodio y el donador de aluminatos condujo a la formación de un hidrogel que fue posteriormente cristalizado al material zeolítico. Los estudios de Barrer establecieron que el material obtenido dependía de la temperatura, el tiempo del proceso, alcalinidad y agitación.

En la estructura de las zeolitas el átomo central del tetraedro T ( $\text{Si}^{4+}$  o  $\text{Al}^{3+}$ ) se conecta con otros a través de los oxígenos O ubicados en los vértices, produciendo redes complejas tipo anillos, que son clasificados de acuerdo con el número de átomos centrales que incorporan. Estos anillos a su vez producen poliedros que se definen como las unidades de construcción compuestas (CBU por su nombre en inglés). La asociación de los poliedros a través de anillos compartidos lleva a las estructuras cristalinas de las zeolitas como las que se muestran en la Figura 1-2, que corresponden a las zeolitas tipo FAU (izquierda) y LTA (derecha). La IZA (Internacional Zeolite Association) reporta actualmente 248 estructuras de zeolitas producidas a partir de la organización de las CBU. En general las zeolitas se clasifican de acuerdo con la relación Si/Al en alta, media y baja relación [33] .

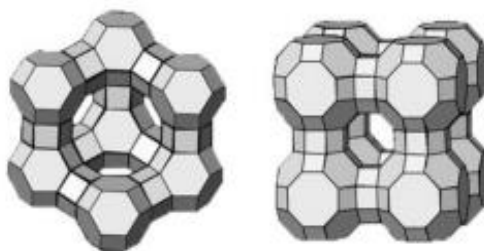


Figura 1-2 Estructuras terciarias de zeolitas. Estructura tipo FAU izquierda y tipo LTA derecha.

Debido a su estructura microporosa regular las zeolitas han sido definidas como tamices moleculares y empleadas en procesos de adsorción, catálisis, tratamiento de agua, liberación de nutrientes en tratamiento de suelos, etc. Una de las aplicaciones catálisis con mayor difusión es el craqueo catalítico de hidrocarburos en los procesos de refinación del petróleo.

## **1.3. Métodos de síntesis de materiales inorgánicos zeolíticos**

### **1.3.1 Procesos de síntesis hidrotérmica**

En general la síntesis de las zeolitas está sustentada en procesos hidrotérmicos que promueven energéticamente la cristalización de los productos de condensación entre silicatos y aluminatos empleando un medio de reacción acuoso y altas presiones y temperaturas [33], [34]. La condensación de los precursores es usualmente una reacción vertiginosa que conduce a un material hidrogel amorfo embebido en una fase líquida. Partículas de aluminosilicatos, sílice y alúmina forman la red del gel, mientras precursores solubles se encuentran en la fase líquida embebida y rodeando el gel [33]. Posterior a la formación del gel se produce el proceso de nucleación y crecimiento cristalino de la zeolita. Durante el tratamiento hidrotérmico del gel precursor se presentan reacciones de disolución y recristalización de los componentes del gel, llevando a la estructura cristalina de la zeolita perseguida [33]–[37]. La consecución de una estructura cristalina está mediada por un agente director de estructura que puede ser de origen inorgánico u orgánico. Entre los agentes directores de estructura inorgánicos están los cationes metálicos tales como  $\text{Na}^{1+}$  y  $\text{K}^{1+}$ , entre los orgánicos se cuenta con las sales de amonio cuaternario que, aunque son efectivas para dirigir la cristalización, presentan problemas tales como altos costos y la producción de residuos tóxicos. Los núcleos cristalinos de las zeolitas son producidos en la superficie de las partículas amorfas producidas en la condensación de los precursores [33].

Los precursores empleados en estos procesos hidrotérmicos pueden ser reactivos químicos de alta pureza tales como alcóxidos de silicio, silicatos de sodio y sílica coloidal o residuos industriales o agrícolas tal como se comentó previamente [33], [34], [38]. Los procesos basados en materias primas tales como cenizas volantes, caolinita, etc., requieren de pasos previos de activación de los silicatos mediante tratamientos alcalinos a altas temperaturas [14], [15], [35]. Estos tratamientos alcalinos son denominados en

algunos casos como fusión alcalina y presentan alta demanda de energía debido a las temperaturas requeridas. Una aproximación reciente en la síntesis de zeolitas es la conversión interzeolítica a partir de una zeolita de partida o estructura madre [37], [39]. Esta aproximación ha demostrado la capacidad de modular exitosamente las propiedades de las zeolitas derivadas tales como la mesoporosidad [39].

Es importante tener en cuenta que en la síntesis de zeolitas la calidad se ve afectada no solo por la presión y temperatura, sino también por la composición del medio de reacción, la fuente de los reactivos, la relación de silicio y aluminio, la alcalinidad, la agitación y el tiempo y temperatura de cristalización [33], [34]. Las variaciones de estas variables pueden conducir a estructuras cristalinas diferentes, mayor o menor tamaño de partícula (por incremento o reducción de la velocidad de nucleación), porosidad, relación Si/Al, relación Si/Na, etc. Las síntesis realizadas modificando las relaciones de silicio y aluminio influyen en sus propiedades adsorptivas.

Una de las herramientas adoptadas para dirigir la síntesis de zeolitas hacia una estructura particular son los diagramas de fases ternarios. En estos diagramas se presentan las zonas de concentración de silicio, aluminio y agente director de estructura que llevan a una zeolita particular bajo condiciones establecidas de temperatura [34]. Sin embargo, estos diagramas carecen de generalidad y son exclusivos para el sistema estudiado que abarca particularidades tales como tipo de precursores, cantidad de agua y la presencia de otros cationes o aniones en el medio de síntesis. Un medio de síntesis particular requerirá de su propio diagrama ternario. El proceso de síntesis hidrotérmico cuenta con algunas variaciones que se comentan a continuación.

## **Sol-gel**

Los procesos sol-gel han sido propuestos como modificaciones del proceso hidrotérmico basadas en el uso de precursores moleculares altamente reactivos, tales como alcóxidos de silicio, para efectuar las reacciones de condensación [34]. Este tipo de procesos busca el control de las reacciones de síntesis a nivel molecular basado en la condensación de las especies previamente hidrolizadas. Sin embargo, la reactividad de algunos de los precursores metalorgánicos dificulta muchas veces el control de las reacciones de

hidrólisis y condensación. La reactividad de los alcóxidos con el agua lleva también al uso de atmósferas anhídras para las síntesis sol-gel con el fin de evitar hidrólisis indeseadas y ajenas del medio de reacción. Otra particularidad que dificulta la aplicación de los procesos sol-gel es el costo de los precursores y el manejo y disposición de solventes tóxicos. El resultado controlado de las reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores metalorgánicos es muchas veces la formación de partículas coloidales, las condiciones de secado del gel definen finalmente la formación de un xerogel o de un aerogel.

### **Uso de plantillas**

El uso de plantillas para la síntesis de materiales es un proceso que busca controlar los centros de nucleación del material y el crecimiento de las partículas mediante la adición de especies orgánicas al medio de reacción. Estas especies orgánicas son susceptibles a la interacción con los sólidos durante la síntesis, promoviendo los aspectos previamente comentados sobre la nucleación y el crecimiento. En el caso de las síntesis de zeolitas, las plantillas pueden ser cationes orgánicas de amonio cuaternario. Con este tipo de plantillas ha sido posible diversificar las estructuras cristalinas obtenidas en la síntesis de zeolitas, así como controlar propiedades del material tales como la mesoporosidad, llevando a materiales jerárquicos [40].

### **Síntesis asistida con microondas**

Este proceso de síntesis ha demostrado racionalizar los tiempos de tratamiento hidrotérmico al reducir drásticamente los tiempos de síntesis [15]. La aplicación de microondas en producción de materiales es cobijada con el rótulo de síntesis acelerada. La radiación por microondas usada para estos procesos químicos promueve mayor eficiencia en el calentamiento selectivo, pero al mismo tiempo puede ser contraproducente por una mayor nucleación y cristalización al ser un proceso que logra la reacción con un periodo de tiempo más reducido. Algunas zeolitas sintetizadas por calentamiento por microondas fueron logradas en un tiempo menor a los quince minutos. Bajo este tipo de síntesis es propio mencionar que las presiones acumuladas en los reactores pueden

considerarse peligrosos para lo cual es adecuado tomar medidas de control y evitar fracturas en el reactor o daños en el equipo microondas. La Fig.1-3 muestra un horno de microondas empleado para la síntesis de materiales.



Figura 1-3 Horno microondas tomada de laboratorio de catálisis Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá

## 1.4 Variables de síntesis

La producción de zeolitas por medio de procesos químicos tiene como objetivo mejorar la calidad y adecuar las características del material final; es decir, la estructura, la dimensión de los poros, capacidad de intercambio catiónico. Estas características pueden variar dependiendo de las necesidades al modificar los parámetros de síntesis logrando alterar la calidad de la zeolita obtenida.

### Efecto del agua

El agua actúa en procesos hidrotérmicos como medio de reacción de los precursores durante la formación del gel amorfo [41]. Además, durante las etapas de maduración y cristalización el agua juega el papel de disolvente y medio de transporte de especies desde los sitios de redisolución hasta los sitios de cristalización. En este conjunto de funciones, el agua cambia las propiedades físicas y químicas de los reactivos y acelera reacciones.

Adicional la presencia de agua puede estabilizar estructuras cristalinas de zeolitas, facilitando la formación del material.

## **Temperatura**

La temperatura es un factor determinante ya que promueve el proceso de cristalización mediante mecanismos de depolimerización del material amorfo o cristalino y de la condensación durante el crecimiento de los cristales de la zeolita perseguida. Además del efecto mencionado en los procesos de cristalización, el efecto de la temperatura también se materializa en la regla de los estados de Ostwald [33], [34]. Esta regla asevera que las estructuras metaestables de las zeolitas evolucionan hacia fases termodinámicamente más estables debido al efecto de la temperatura y del tiempo de reacción. Un par de ejemplos de estas transiciones cinéticas entre estructuras cristalinas metaestables son los presentados por los sistemas FAU-GIS-ANA y LTA-SOD-ANA [34]. En estos dos sistemas analcima (ANA) es la zeolita más estable y por ende el resultado del incremento en la temperatura o tiempo de síntesis. Debido a estas transiciones, los diagramas ternarios comentados previamente solo adquieren validez bajo condiciones específicas de temperatura y tiempo, ya que cambios en estas condiciones conllevan a la evolución de las estructuras cristalinas involucradas en los diagramas.

## **Reactivos fuentes de silicio y Aluminio**

Tal como se ha comentado previamente, la síntesis de zeolitas goza de un espectro amplio de precursores donores de silicatos y aluminatos para las reacciones de condensación y cristalización. Precursores altamente sofisticados por su pureza y reactividad, tales como alcóxidos, silicatos y sílica coloidal, son parte del arsenal disponible; sin embargo, los costos y manejo de residuos ofrecen restricciones en su uso. Del lado de las fuentes de aluminio, la disponibilidad de sales inorgánicas y metalorgánicas es diversa; las síntesis de zeolitas han empleado sales de aluminio tales como nitratos, sulfatos, alcóxidos, etc. El uso de materias primas no convencionales como los residuos agrícolas y las cenizas volantes ofrecen una alternativa interesante por su bajo costo, disponibilidad y alternativa



de solución a problemas derivados de su impacto en el medio ambiente. Sin embargo, son precursores heterogéneos y requieren validación de acuerdo con la fuente y origen [42].

## **Agentes mineralizantes**

Los agentes mineralizantes contribuyen a los procesos de disolución y movilización de las especies de silicio y aluminio necesarias para la nucleación y el crecimiento cristalino. Esta ayuda se materializa mediante la depolimerización de especies condensadas y su transporte hacia la fase acuosa y de ahí el sitio de consolidación del núcleo o de crecimiento cristalino. En el proceso de condensación inicial de precursores conducente al gel amorfo, el agente mineralizante, que es el ion hidroxilo, se libera incrementando su concentración en la fase acuosa y por ende facilitando su accionar posterior en las reacciones de redisolución durante la maduración del gel y la cristalización. La proporción de agente mineralizante es determinante en el tipo de zeolita obtenido independiente de la relación Si/Al alimentada al medio de cristalización [33], [34]. La proporción de agente mineralizante agregado al medio suele describirse como la relación de alcalinidad. En una síntesis típica la concentración de agente mineralizante en el medio cambia dinámicamente con el curso de la reacción debido a las reacciones de condensación de los precursores en el mezclado y de hidrólisis durante procesos de redisolución y recristalización [43].

## **Composición del medio de cristalización**

Durante la síntesis, las relaciones molares o máxicas Si/Al y Si/NaOH permiten direccionar la cristalización hacia la estructura cristalina perseguida. Usualmente estas relaciones son representadas en diagramas triangulares o diagrama de fase ternarios cinéticos tales como el de la Figura 1-4, desarrollado para el seguimiento de la cristalización de las zeolitas analcima y cancrinita a 180 °C [34]. Estos diagramas son elementos que ayudan a visualizar las regiones de composición (o de relaciones comentadas arriba) de la solución madre o solución de crecimiento donde la síntesis de una estructura cristalina es factible. En el diagrama presentado en la Figura 1-4, la región conducente a analcima está comprendida entre una relación Si/NaOH máxima de 1 y mínima de 0.4. Síntesis con relaciones inferiores a 0.4 (enriquecidas con agente NaOH) conducen a la zeolita

cancrinita. La región de cristalización proclive a cancrinita también abarca altas relaciones Si/Al para relaciones Si/NaOH inferiores a 0.4.

La relación Si/Al de una zeolita, alcanzada en una síntesis, puede modificarse substancialmente mediante los procesos post-síntesis de de-aluminación o de-silicación. El primero puede ser efectuado mediante tratamiento de la zeolita con medios acuosos ácidos y el segundo con tratamientos en medio básicos [44], [45]. El nivel de de-aluminación y de-silicación alcanzado en estos dos procesos depende básicamente del material zeolítico, del tipo y concentración del ácido o base y de la temperatura y el tiempo de proceso. Estos dos procesos han sido empleados no solo para modificar la relación Si/Al en una zeolita, también para obtener porosidades jerárquicas o estabilizar el material zeolítico [44], [45]. La obtención de zeolitas jerárquicas ha suscitado el interés de los investigadores debido a las ventajas que ofrecen estas estructuras porosas en relación con la reducción de restricciones difusivas, lo que permite ampliar confiablemente el espectro de aplicaciones catalíticas de las zeolitas a materias primas de abultado volumen molecular [45].

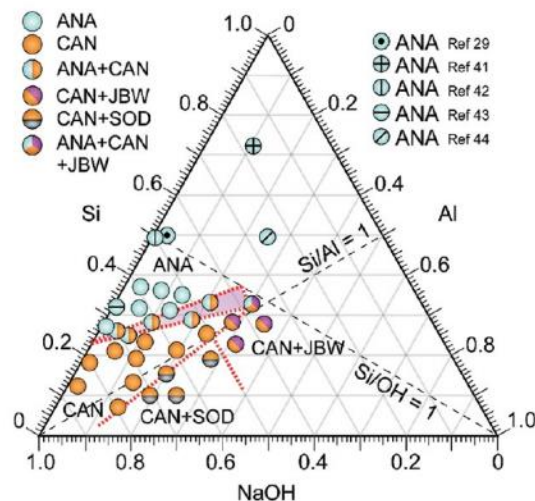


Figura 1-4 Diagrama de fases [34]

## 1.5 Adsorción

Adsorción se define como el proceso por el cual las moléculas se transfieren y acumulan en la superficie de un sólido. En una reacción catalítica se presentan adsorciones transitorias de uno o más de los reactivos, por la reorganización de la unión y la desorción de los productos. Este proceso se ve fuertemente influenciado por la relación de silicio y aluminio en la zeolita; la disminución en esta relación aumenta el contenido de cationes de compensación de la carga negativa de la red de la zeolita. Por tal se produce un adsorbente hidrófilo o un material de intercambio iónico mejorado.

La adsorción usualmente se clasifica en fisisorción y quimisorción. La fisisorción es promovida por fuerzas de dispersión y repulsión tipo fuerzas de van der Waals. La quimisorción incluye fuerzas superficiales más fuertes que llevan a una transferencia de electrones. Las zeolitas con alto contenido de sílice son no polares y en ese caso las fuerzas de van der Waals son dominantes; es decir, tienen una afinidad baja por el agua y mayor afinidad por componentes orgánicos. En el caso de las zeolitas con alto contenido de aluminio, adsorben moléculas polares como el agua; estas zeolitas son por tanto hidrofílicas. La cantidad de especies adsorbidas depende del equilibrio dinámico que se alcanza en la distribución del adsorbato entre la superficie adsorbente y la fase fluida. Los aspectos más importantes en los fenómenos de adsorción son: (i) características de la interface, (ii) isothermas de adsorción (iii) termodinámica de la adsorción y (iv) las interacciones adsorbato-adsorbente.

La capacidad de retención de las moléculas por parte del adsorbato se mide usualmente mediante procesos de adsorción en equilibrio a través de las isothermas de adsorción; las isothermas de adsorción representan la cantidad de adsorbato retenido por un gramo de adsorbente en función de la concentración del equilibrio del adsorbato en la fase fluida a una temperatura constante. Una medida para determinar si una molécula puede ser adsorbida por el material zeolítico es el tamaño de poro; uno de los métodos comúnmente usados para medir el área de la superficie de un sólido y la distribución de tamaño de poro es la determinación de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

## Isotermas de Adsorción

Una isoterma de adsorción describe la trayectoria de retención y liberación de un adsorbato por parte de un adsorbente. La Figura 1-5 presenta los tipos de isotermas de acuerdo con la IUPAC [46]. En esta figura también se presentan los lazos de histéresis producidos por el fenómeno de condensación capilar en los mesoporos del sólido. Información sobre la correlación de estas isotermas con propiedades texturales del sólido se presenta ampliamente en la literatura y por ende se omiten discusiones al respecto en este documento [47].

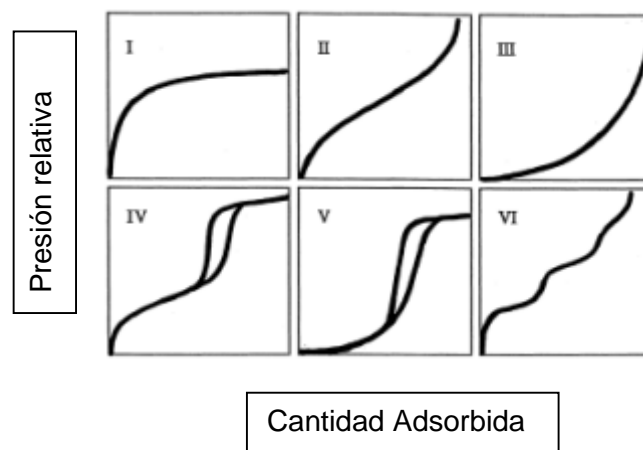


Figura 1-5 Clasificación IUPAC de los isotermas [46]

## 2. Metodología

La metodología empleada para el desarrollo de esta investigación se describe en la Figura 2-1. La primera parte de la metodología comprende la adecuación y caracterización del fino de cantera mediante difracción de rayos y composición química. Esta caracterización fue promovida por la alta heterogeneidad de los finos de cantera con respecto a su distribución de tamaño de partícula, composición química y presencia de diferentes minerales. La primera propiedad (distribución de tamaño de partícula) es determinada por las operaciones de molienda efectuadas en la cantera. La composición y presencia de minerales depende del tipo de roca triturada, la localización de la cantera, la profundidad de la excavación y los regímenes de lluvias y de vientos en la zona de explotación. Con respecto al tipo de roca, la variación puede abarcar, entre otras, rocas tipo cuarcitas, granito, areniscas, etc. En estas rocas el contenido de silicio, aluminio y otros elementos puede variar significativamente. Desafortunadamente, las canteras de producción de agregado grueso operan con diferentes tipos de rocas, incluso con material reciclado de procedencia muchas veces incierta. Junto con esto, un régimen de lluvias y de vientos variado lleva a que se presente arrastre y lavado diferencial a lo largo del tiempo de minerales como arcillas en las excavaciones de la suelos y formaciones rocosas explotadas. Todas estas fuentes de variación de las propiedades del fino de cantera demandan una aproximación a su uso como precursor en la síntesis de zeolitas basado en una experimentación centrada en el seguimiento de las tendencias de una variable respuesta y no a un diseño experimental cerrado, tipo factorial (por ejemplo), en el que la validez es exclusiva para las condiciones definidas de un material de partida. Esta situación no es el caso de las materias primas de esta investigación, en la que la única certeza sobre las materias primas es que pueden registrar cambios en propiedades por los factores expuestos e incluso por el manejo humano que se le dé a los apilados.

La segunda parte de la metodología abarcó la zeolitización directa del fino de cantera mediante procesos alcalinos hidrotérmicos. Como ya se comentó previamente, esta etapa produce además de la zeolita, silicatos solubles que revisten también interés por sus aplicaciones directas e indirectas en diferentes campos. Por lo tanto, en este trabajo la

atención fue puesta sobre la zeolita producida en el proceso hidrotérmico del fino de cantera sin descuidar las propiedades del silicato producido tales como su estabilidad y segregación de fases sólidas. La alcalinidad de la hidrólisis, moderada a través de la relación másica fino a hidróxido de sodio, es la variable de mayor incidencia en esta etapa de la investigación ya que define no solamente la zeolita sintetizada, también la calidad del silicato y la conversión del material. La temperatura estuvo supeditada a las capacidades operativas de los reactores de alta presión usados.

El siguiente componente de la metodología se enfocó en el proceso de activación de la zeolita sintetizada previamente en la hidrólisis alcalina hidrotérmica. Previamente se comentó sobre los procesos de de-aluminación y de-silicación de las zeolitas como aproximación a la modificación de las propiedades superficiales, porosas y químicas del material, entre otras. Sin embargo, el alcance de estos procesos es específico a la zeolita, ya que están supeditados a las propiedades del material tales como la relación Si/Al, la estructura cristalina, etc. [45], [48], [49]. El interés en estos procesos post-síntesis se ha enfocado principalmente en zeolitas empleadas en la refinación del petróleo [44], [45], [48], [49] y no existen reportes con respecto a la zeolita obtenida en este trabajo en la síntesis hidrotérmica a partir del fino de cantera. La zeolita obtenida es adicionalmente una estructura muy estable [34]. La falta de información al respecto llevó a emplear en esta investigación un espectro muy amplio de ácidos y bases, temperaturas y tiempos de reacción para el desarrollo de estos procesos post síntesis. Las condiciones empleadas se resumen en las Tablas 2-1 y 2-2.

La respuesta a los procesos de activación se midió en consecuencia con el objetivo de este trabajo centrado en el desarrollo de las capacidades adsorptivas de un material precursor mediante activaciones ácidas y básicas. Esta evaluación es, por lo tanto, la componente siguiente de la metodología contemplada. Esta parte se desarrolló mediante lo que se denominó las nubes de adsorción, que básicamente consistieron en cotejar las capacidades adsorptivas de los sólidos activados en función de adsorbatos tales como  $Pb^{2+}_{(ac)}$  y fenol. La adsorción de asfaltenos con los materiales activados fue también evaluada, pero no se reportó debido a la baja retención. La elección de los adsorbatos

correspondió al interés de explorar las capacidades adsortivas para un adsorbato inorgánico y uno orgánico, que están ambos posicionados como fuentes de problemas ambientales vigentes. El pH inicial elegido para los estudios de adsorción del catión metálico fue de 5, con el fin de evitar la formación de especies de plomo insolubles, tales como hidróxidos, que pueden precipitar y, por lo tanto, enmascarar la verdadera capacidad adsortiva de los adsorbentes. Carbón activado ha sido el adsorbente usualmente estudiado en la retención de fenol [50]–[52]. La capacidad adsortiva del carbón activado para este adsorbato muestra estrecha dependencia con el pH debido al mecanismo de la adsorción, que es determinado básicamente por la estructura química de la superficie del carbón [50]. Pese a su alta eficiencia en la remoción de fenol, los carbones activados presentan el inconveniente de la pérdida de propiedades durante la regeneración [51], [52]. Este aspecto de los carbones ha motivado estudios sobre la remoción de fenol con base en zeolitas, promovidos por la factibilidad de recuperación del sólido sin mayor modificación de las propiedades [51]–[53]. Usualmente la adsorción de fenol en las zeolitas es asociada con la relación Si/Al [51], [53]. Por lo tanto, la evaluación con los materiales activados y la misma zeolita precursora permitirá definir una tendencia sobre la capacidad adsortiva que estos materiales puedan desplegar. Finalmente, en la evaluación de la adsorción de fenol se incluyó la variación del pH motivado por el interés en dilucidar alguna tendencia con respecto a esta variable. No es desconocido que la adsorción es un fenómeno de superficie y el estado de esta no solo es determinado por la composición o estructura, también por las condiciones del medio acuoso circundante. Consecuentemente, las evaluaciones de las curvas de adsorción para el fenol abarcaron dos pH elegidos como punto de partida ante la ausencia de información para el sistema estudiado.

El último componente de la metodología es la medición de isotermas de adsorción completas para los sistemas que mostraron capacidades adsortivas relevantes. Con las isotermas se pretende barrer un intervalo amplio de concentraciones de adsorbato. De igual manera los materiales que mostraron vocación adsortiva fueron caracterizados. Se recalca en esta parte que este trabajo abarcó un intervalo amplio de condiciones de modificación y que por lo tanto los resultados producidos aquí serán parte de un trabajo posterior enfocado ya no en un área extensa como la de esta tesis, sino en aspectos específicos.

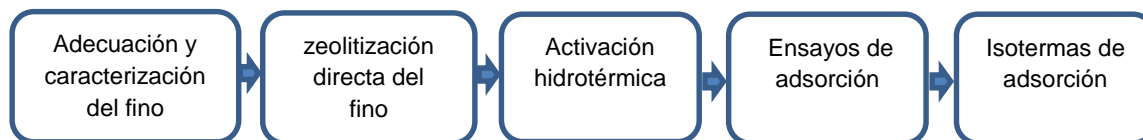


Figura 2-1 diagrama de metodología empleada

## 2.1. Caracterización del fino de cantera

Debido a la disposición del fino de cantera a cielo abierto, el material fue primero secado a 100 °C y posteriormente partes foráneas a la cantera como plásticos, metales, vegetación, madera y vidrio fueron removidos. La propuesta de emplear el material de cantera como precursor en la síntesis de materiales adsorbentes tiene sustento en la composición química de este sólido. Esta premisa promovió la caracterización del fino de cantera mediante las técnicas de difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X y distribución de tamaño de partícula. La difracción de rayos X tuvo como objetivo la identificación de los minerales de silicio y aluminio presentes en el material; la adquisición de los patrones de difracción se efectuó en un equipo Panalytical Xpert-pro, equipado con un ánodo de cobre y radiación  $K\alpha$  de 1,540598 nm, voltaje 45 kV y 40 mA. La identificación de los minerales se llevó a cabo comparando los patrones de difracción obtenidos con patrones reportados de los minerales de silicio. La composición química semicuantitativa del sólido se determinó mediante fluorescencia de rayos X efectuada con el método de la pastilla en el equipo MagixPro PW - 2440 Philips. Además de la cuantificación efectuada a todo el fino, la fluorescencia se realizó también con las fracciones retenidas en las mallas 230 y 270. La distribución de tamaño de partícula se realizó mediante análisis por tamizado siguiendo la NTC 77 del 2007 y empleando la serie de tamices Tyler 70, 100, 120, 140, 170 y 200. El análisis se efectuó por triplicado con muestras tomadas de diferentes partes



del apilamiento en la cantera con el fin de determinar la heterogeneidad de esta propiedad del material en un apilamiento.

## **2.2. Zeolitización hidrotérmica directa del material fino de cantera**

La zeolitización directa se refiere a la conversión en zeolitas de las especies de silicio y de aluminio presentes en el fino de cantera. Se empleó un proceso de hidrólisis alcalina para promover la solubilización de las especies y su posterior recristalización en el material zeolítico. Las condiciones usadas se basaron en un diagrama de fases reportado previamente a la temperatura de la síntesis hidrotérmica empleada en esta investigación [34].

La conversión del fino de cantera en los productos silicatos solubles y material zeolítico demandó temperaturas altas y tiempos de reacción prolongados. Las condiciones de las síntesis fueron:

- Relación másica fino de cantera a hidróxido de sodio: 1.2 g sólido de cantera/g de NaOH
- Temperatura de reacción: 180 °C
- Tiempo de reacción: 17 h
- Relación fino de cantera a volumen de agua: 0.17 g fino de cantera/mL agua

La temperatura alta de la reacción y el medio altamente cáustico llevó al uso de autoclaves con inserto de teflón para el desarrollo de la conversión. El volumen de las autoclaves fue de 125 mL. Debido a la presencia de silicio y aluminio en el material de cantera no se efectuó ninguna adición externa de donador de estos elementos al medio de reacción; los reactores no fueron agitados durante la hidrólisis.

Al finalizar el tiempo de síntesis, los reactores de conversión fueron enfriados hasta temperatura ambiente y el contenido consistente en una solución líquida (silicatos solubles) y el sólido sintetizado (zeolita) fueron recuperados. El sólido fue lavado y centrifugado cinco veces con el fin de eliminar especies líquidas remanentes ajenas a la de interés. Finalmente, el material sintetizado fue secado a 90 °C durante 24 h. La cantidad de zeolita producida estuvo alrededor de los 3.2 g.

Además de la relación másica fino de cantera/hidróxido de sodio de 1.2 (usada para la síntesis directa), se efectuaron evaluaciones con las relaciones 1 y 0.8 (aumento del NaOH). La disminución en esta relación llevó a una disminución en la cantidad de zeolita obtenida y produjo un silicato inestable que presentó la segregación de una fase sólida. La segregación y precipitación de esta fase sólida contaminó el producto sólido de la hidrólisis alcalina hidrotérmica. La formación de la fase sólida continuó aún mucho tiempo después de la síntesis.

El material sólido (precursor) fue caracterizado mediante difracción de rayos X efectuada bajo las mismas condiciones y equipo descrito en el numeral 2.1. La evaluación semicuantitativa de la composición del material sintetizado se efectuó con fluorescencia de rayos X, también en el equipo descrito anteriormente. La morfología del material se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido. Las propiedades texturales del material se analizaron mediante isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno obtenidas en el equipo Quantachrome Autosorb-1. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 200 °C durante 10 h.

## **2.3 Activación del material**

El propósito de esta etapa fue el de modificar la estructura de la analcima obtenida mediante tratamientos post-síntesis básicos y ácidos de de-silicación y de-aluminación, respectivamente. Tal como se comentó en la descripción de la metodología, el área experimental barrida en esta etapa fue extensa en cuanto a los agentes de-aluminantes y de-silicantes, su concentración y el tiempo de tratamiento post-síntesis.

La Tabla 2-1 presenta las condiciones empleadas para las activaciones ácidas que se realizaron en autoclaves PARR de 23 mL. Tal como puede apreciarse en la tabla los ácidos fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85%), clorhídrico ( $\text{HCl}$  al 37%) y nítrico ( $\text{HNO}_3$  al 69%) fueron empleados para esta etapa de la investigación. Se empleó un solo ácido en algunos experimentos y combinaciones de ácidos en otros ensayos. El uso de diferentes ácidos y mezclas buscó modificar la capacidad de-aluminante del medio usado en el tratamiento post-síntesis. Luego de finalizar el tiempo de activación, el reactor se dejó enfriar y los sólidos se recuperan mediante 5 ciclos de lavado y centrifugación usando un equipo HERMLE Z206 a 4600 RPM por 5 minutos. Los productos recuperados se secaron a 90 °C en horno convencional. En la nomenclatura empleada para los ensayos la letra Z indica el precursor y HP, HN y HC identifican los ácidos fosfórico, nítrico y clorhídrico respectivamente.

**Tabla 2-1.** Condiciones empleadas para las activaciones ácidas del precursor

Nomenclatura del experimento	CONDICIONES EMPLEADAS PARA ÁCTIVACIONES ÁCIDAS PRECURSOR: MATERIAL ZEOLITICO (ANA) OBTENIDO DE LA ETAPA 1								Caracterizaciones reportadas	
	Temperatura del tratamiento hidrotérmico (°C)	Tiempo del tratamiento hidrotérmico (h)	Agua (mL)	Masa del precursor (g)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%) (mL)	HCl (37%) (mL)	HNO <sub>3</sub> (69%) (mL)	HNO <sub>3</sub> (AC)0,5 m/precursor (mL/g)	BET	XRD
Z-HP	140	14	16,6	2,5	1,4	0	0	0		
Z-HN(2)			9,7	2,5	0	0	8,3	0		
Z-HP(2)			15,1	2,5	2,9	0	0	0		
Z-HC			12,8	2,5	0	5,2	0	0		
Z-HN-HP			15,2	2,5	0,7	0	2,1	0		
Z-HC-2			7,6	2,5	0	10,4	0	0		
Z-HC-HN			13,3	2,5	0	2,6	2,1	0		
Z-HN-3	30	3	0	0,5	0	0	0	20	X	X
Z-HN-5	30	5	0	0,5	0	0	0	20	X	X

La Tabla 2-2 presenta las condiciones de las activaciones básicas, que también se realizaron en autoclaves PARR. En este tipo de activaciones se emplearon las bases hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Igual que en los experimentos precedentes, en estos también se usaron una sola base o combinaciones de estas. El manejo del material post-activación es igual al que se empleó en las activaciones ácidas.

Los sólidos Z-HN-N-5días y Z-HN-N-K recibieron una activación preliminar con ácido nítrico, antes de la aplicación de las activaciones básicas correspondientes bajo las condiciones descritas en la Tabla 2-2; la activación ácida preliminar empleó HNO<sub>3</sub> (7M) y se extendió por 24 horas a 180 °C. Con la excepción del ensayo Z-N-K(M), que se efectuó con el uso de microondas, todos los otros experimentos emplearon calentamiento convencional para la promoción de las reacciones propias de los procesos de activación. Este ensayo activado con microondas ofrece la posibilidad de analizar el efecto de este tipo de calentamiento en comparación con el convencional. Con base en el efecto de aceleración de las reacciones que tienen las microondas, el tiempo de activación con estas se extendió solamente por una hora; desafortunadamente los reactores para el equipo de microondas no pudieron operarse a temperaturas superiores a 120 °C debido a limitaciones en su resistencia mecánica. La nomenclatura de los ensayos en esta parte

sigue los mismos lineamientos expuestos previamente: Z indica el precursor y K y N refieren a hidróxido de sodio y potasio, respectivamente.

**Tabla 2-2.** Condiciones empleadas para las activaciones básicas del precursor.

Nomenclatura del experimento	CONDICIONES EMPLEADAS PARA ÁCTIVACIONES BÁSICAS PRECURSOR: MATERIAL ZEOLITICO (ANA) OBTENIDO DE LA ETAPA 1							Caracterizaciones reportadas			
	Temperatura del tratamiento hidrotérmico (°C)	Tiempo del tratamiento hidrotérmico (h)	Agua (mL)	Masa del precursor (g)	NaOH (g)	KOH (g)	NaOH (7) (mL)	BET	XRD	SEM	
Z-N	180	24	18	2,5	2,5	0	0				
Z-K(2)-24		24	15	1,25	0	3,5	0	X	X	X	
Z-K(2)-48		48	15	1,25	0	3,5	0	X	X	X	
Z-N-K(4)-24		24	15	1,25	1,25	1,75	0				
Z-N-K(4)-48		48	15	1,25	1,25	1,75	0				
Z-HN-N-K		24	15	1,25	1,25	1,75	0				
Z-80		80	15	1,25	0	3,5	0	X	X		
Z-80 CETAB		80	15	1,25	0	3,5	0		X		
ZK2 -7-12		48	15	1,25	0	2,8	0		X		
ZK2 -CETAB 7-12		48	15	1,25	0	2,8	0	X	X		
Z-N-K(4)-37		100	37	15	1,25	1,25	1,75	0			
Z-HN-N 5 DÍAS		90	120	15	1,25	0	0	15			
ZNK (V)	140	20	18	2,5	1,25	1,75	0	X	X		
ZNK (M)	120	1	70	10	5	7	0	X	X		

\* Los ensayos ZK2- CETAB 7- 12 y ZK 80 (2) se les adiciona CETAB como surfactante en 5 g. y 3 g. respectivamente

Los ensayos que mostraron un desempeño sobresaliente en la evaluación de las nubes de adsorción fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido, fluorescencia de rayos X y análisis termogravimétrico.

## 2.4 Ensayos de adsorción de los materiales activados

La capacidad de adsorción de los materiales activados fue evaluada empleando dos tipos de adsorbatos en solución acuosa: fenol y plomo Pb<sup>2+</sup>. La selección de este tipo de adsorbatos buscó investigar el desempeño de los materiales activados con especies

orgánicas e inorgánicas relevantes por su presencia persistente en aguas contaminadas. Esta parte de la investigación se efectuó con lo que se denominó una nube de ensayos de adsorción, consistente en la dispersión de los polvos de los materiales activados en soluciones acuosas de los adsorbatos de trabajo. Los tiempos empleados fueron prolongados con el fin de garantizar el alcance del equilibrio de la adsorción.

La nube de los ensayos de adsorción con fenol se realizó empleando dos pH diferentes (7 y 9) que se ajustaron con soluciones de hidróxido de sodio 3.5 M. Todos los sólidos activados y reportados en las Tablas 2-1 y 2-2 fueron empleados en estos experimentos de adsorción, obteniendo así un total de 46 experimentos efectuados a las condiciones reportados en la Tabla 2-3. La dispersión efectiva de los polvos adsorbentes se efectuó mediante agitación constante durante todo el tiempo de ensayo. Al final del tiempo de adsorción, la solución acuosa se separa del sólido disperso mediante centrifugación y la concentración en equilibrio del fenol se mide mediante espectroscopía UV-VIS efectuada en un equipo Shimadzu UV-3600 plus con celda convencional de cuarzo. Una curva de calibración fue efectuada previamente; la banda localizada en 268 nm fue empleada para la calibración y las mediciones.

**Tabla 2-3.** Condiciones experimentales de la nube de ensayos de adsorción de fenol por parte de los materiales activados.

Sólidos activados empleados	Concentración inicial del adsorbato (ppm)	Volumen de solución acuosa de adsorbato (mL)	Masa de adsorbente (g)	Tiempo de adsorción (h)	Temperatura de la adsorción	pH	Agitación
Todos los reportados en las tablas 2-1 y 2-2	200	10	0.5	15	Ambiente	7 y 9	Constante durante la adsorción

La nube de los ensayos de adsorción con el catión acuoso  $Pb^{2+}_{(Ac)}$  incluyó, también, a todos los sólidos activados en las Tablas 2-1 y 2-2. Las condiciones de los ensayos de esta nube

se reportan en la Tabla 2-4. Estos ensayos siguieron el mismo procedimiento descrito arriba para los de fenol. La concentración del catión al final del tiempo de adsorción fue medida en un equipo de absorción atómica Thermo Scientific Modelo iCE 3300. Soluciones estándar fueron empleadas para la determinación de las curvas de calibración.

**Tabla 2-4.** Condiciones experimentales de la nube de ensayos de adsorción de  $Pb^{2+}$  por parte de los materiales activados.

Sólidos activados empleados	Concentración inicial del adsorbato (ppm)	Volumen de solución acuosa de adsorbato (mL)	Masa de adsorbente (g)	Tiempo de adsorción (h)	Temperatura de la adsorción	pH	Agitación
Activados en medio ácido Tabla 2-1	2500	20	0.1	15	Ambiente	5	Constante durante la adsorción
Activados en medio básico Tabla 2-2	4000	20	0.1	15	Ambiente	5	Constante durante la adsorción

## 2.5 Isotermas de adsorción

Una de las propiedades relevantes de los materiales zeolíticos es la adsorción de metales pesados de medios acuosos debido a la carga remanente en la estructura cristalina del sólido. En esta investigación, además de la nube de adsorción ensayada para el adsorbato  $Pb^{2+}_{(ac)}$ , se desarrollaron isotermas de adsorción completas para dos de los materiales activados en medio básico: Z-K(2)-24 y Z-K(2)-48. La Tabla 2-5 presenta las condiciones de los ensayos empleadas para la medición de las isotermas de adsorción.

El tiempo de adsorción experimental de 15 horas para los ensayos de adsorción es suficiente para alcanzar el equilibrio de la distribución del catión metálico entre las fases líquida y la superficie del sólido. La agitación fue requerida para mantener disperso el sólido

adsorbente en el seno de la fase acuosa con el adsorbato. El pH de estos ensayos también fue 5. Al igual que en la nube de adsorción, la medición de la cantidad adsorbida se realizó mediante un balance de materia, empleando las concentraciones iniciales y de equilibrio del catión metálico en la fase acuosa. La medición de la concentración de equilibrio se efectuó con absorción atómica.

**Tabla 2-5.** Condiciones de los ensayos empleadas para la medición de las isotermas de adsorción de los materiales activados Z-K(2)-24 y Z-K(2)-48

Materiales activados (g)		Concentración inicial de $Pb^{2+}_{(ac)}$ (ppm)	Tiempo (h)	Temperatura	Agitación
Z-K(2)-24	Z-K(2)-48				
0.1	0.1	2500	15	Ambiente	Constante
0.1	0.1	2000	15	Ambiente	Constante
0.1	0.1	1500	15	Ambiente	Constante
0.1	0.1	1250	15	Ambiente	Constante
0.1	0.1	1000	15	Ambiente	Constante
0.1	0.1	750	15	Ambiente	Constante
0.1	0.1	500	15	Ambiente	Constante
0.1	0.1	250	15	Ambiente	Constante

## 2.6 Modificación a materiales activados

La tabla 2-6 reporta las condiciones de las modificaciones post-activación efectuadas a los materiales ZK 80 y ZK2 -7- 12. Estas modificaciones fueron efectuadas con la dispersión del sólido en 20 mL de  $HNO_{3(ac)}$  0.5 M. Esta tabla también reporta las caracterizaciones efectuadas.



**Tabla 2-6.** Condiciones de las modificaciones para los ensayos ZK80 y AZK2-7-12

<b>MODIFICACION A 2 SÓLIDOS ACTIVADOS CON HNO<sub>3</sub> (aq) 0.5 M - 20 mL</b>					
<b>Nomenclatura del experimento</b>	<b>Temperatura del tratamiento hidrotérmico (° C)</b>	<b>Tiempo de tratamiento hidrotérmico (h)</b>	<b>masa de precursor (g)</b>	<b>Caracterizaciones reportadas</b>	
				<b>BET</b>	<b>XRD</b>
ZK 80	30	3	0,5	X	X
ZK2- 7-12				X	X

### 3. Análisis y resultados

#### 3.1. Caracterización del sólido microparticulado de cantera

La Figura 3-1 presenta el patrón de difracción de rayos X obtenido para el fino de cantera. Este patrón está poblado principalmente por los picos de difracción de cuarzo, que son descritos en la figura con la letra Q. El inserto en esta figura en la parte superior derecha, correspondiente a una ampliación del patrón entre 10 y 15  $2\theta$ , muestra un pico de un material arcilloso acompañando al cuarzo.

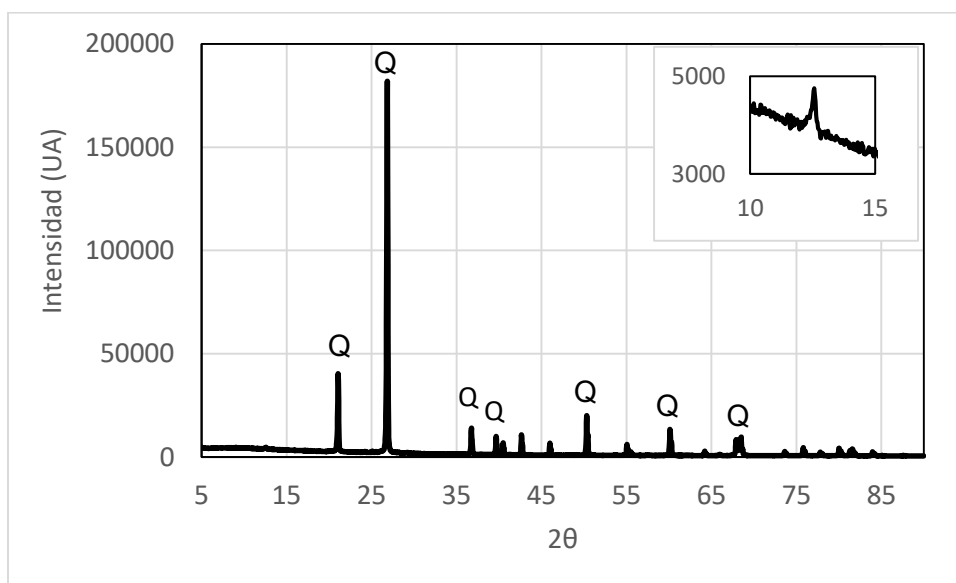


Figura 3-1 Patrón de difracción para el fino de cantera correspondiente a cuarzo

La Tabla 3-1 presenta el análisis semicuantitativo obtenido por fluorescencia para el sólido de cantera y las fracciones +230 y +270. El componente principal del material es óxido de silicio que se encuentra principalmente incorporado en el cuarzo. El aluminio presente en el sólido forma parte de las arcillas y tal como puede verse en la tabla, la presencia de este

elemento se incrementa en la fracción +270, reflejando el enriquecimiento de esta fracción con arcillas que presentan típicamente tamaños de partículas inferiores a malla 230.

**Tabla 3-1.** Análisis semicuantitativo por fluorescencia de rayos X del fino de cantera y de las fracciones +230 y +270

<b>Elemento</b>	<b>Fino de cantera</b> %	<b>Fracción +230</b> %	<b>Fracción +270</b> %
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>91,004</b>	<b>91,482</b>	<b>90,723</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>5,396</b>	<b>4,929</b>	<b>7,072</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>1,286</b>	<b>1,32</b>	<b>0,671</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,577	0,5	0,289
K <sub>2</sub> O	0,511	0,507	0,311
TiO <sub>2</sub>	0,487	0,503	0,367
CaO	0,278	0,271	0,145
MgO	0,102	0,111	0,121

La Tabla 3-2 presenta el análisis por tamizado realizado por triplicado para tres muestras localizadas en posiciones diferentes del apilado. Para las tres muestras, la mayor proporción del material presenta retenciones en las mallas 100, 120 y 140; los fondos también aportan un porcentaje apreciable en la distribución del tamaño de partícula. El material presenta una distribución amplia de tamaño de partícula debido al proceso de molienda de la roca durante la obtención del agregado grueso y la presencia de arcillas.

**Tabla 3-2.** Análisis granulométrico por tamizado efectuado a tres muestras del sólido de cantera.

Malla	Muestra 1			Muestra 2			Muestra 3		
	Masa retenida (g)	% Retenido	% Retenido acumulado	Masa retenida (g)	% Retenido	% Retenido acumulado	Masa retenida (g)	% Retenido	% Retenido acumulado
+70	23.4	4.7	4.7	47.3	9.5	9.5	33.0	6.6	6.6
-70 +100	149.4	29.9	34.6	138.4	27.7	37.1	137.1	27.4	34.0
-100 +120	76.0	15.2	49.8	80.8	16.2	53.3	81.9	16.4	50.4
-120 +140	70.7	14.1	63.9	70.8	14.2	67.5	70.4	14.1	64.5
-140 +170	50.3	10.1	74.0	49.2	9.8	77.3	45.6	9.1	73.6
-170 +200	42.9	8.6	82.5	36.5	7.3	84.6	48.0	9.6	83.2
-200	85.0	17.0	99.5	75.3	15.1	99.7	79.7	15.9	99.1
Total	497.7	99.54		498.3	99.66		495.7	99.14	

### 3.2. Zeolitización hidrotérmica directa del material fino de cantera

La Figura 3-2 presenta el patrón de difracción de rayos X del material obtenido en la síntesis hidrotérmica basada en el fino de cantera. La asignación de los picos muestra que la zeolita producida es tipo analcima. El reconocimiento de los picos se efectuó con base en los patrones reportados en IZA (International Zeolite Association).

La Tabla 3-3 presenta la composición del material zeolítico sintetizado que se determinó mediante fluorescencia de rayos X. En comparación con el fino de cantera, la zeolita presentó un empobrecimiento apreciable del óxido de silicio al pasar de 91 % a 74 %. La presencia de aluminio se mantuvo relativamente invariable y puede apreciarse la incorporación de sodio en el material. Este sodio fue aportado por el hidróxido de sodio empleado en la hidrólisis alcalina. Durante la síntesis, el catión sodio desempeñó la función de agente director de estructura. Llama especial atención del análisis, la retención

relativamente apreciable de hierro y calcio en este material, lo que ofrece el potencial para la investigación de aplicaciones futuras en catálisis. Estos elementos fueron tomados por la zeolita del fino de cantera en procesos similares a la captura de silicio o aluminio, i. e. disolución y recristalización. El material zeolítico obtenido presenta además otros elementos como titanio, potasio y magnesio en proporciones inferiores que no se reportaron en la Tabla 3-3.

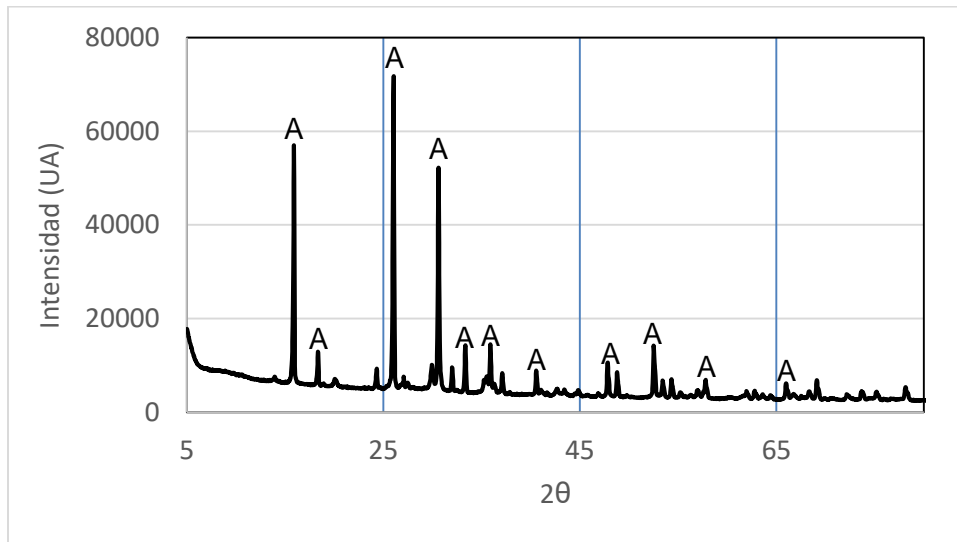


Figura 3-2 Patrón de difracción de rayos X del material zeolítico obtenido en la síntesis hidrotérmica alcalina empleando el fino de cantera como materia prima

**Tabla 3-3.** Análisis semicuantitativo por fluorescencia de rayos X el material sintetizado en la conversión hidrotérmica alcalina del fino de cantera.

Elemento	Material de la síntesis hidrotérmica %
SiO <sub>2</sub>	73.90
Na <sub>2</sub> O	9.46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.04
CaO	2.24
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.51

El estudio de la morfología del material se efectuó mediante microscopía electrónica de barrido; la Figura 3.3 muestra las micrografías de unas partículas que tienen una morfología poliédrica con facetas bien desarrolladas y bordes definidos entre estas. Las partículas presentan, adicionalmente, crecimiento entrecruzado probablemente motivado por la ausencia de mezclado debido a las limitaciones del equipo de síntesis. El tamaño promedio observado de las partículas fue de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ .

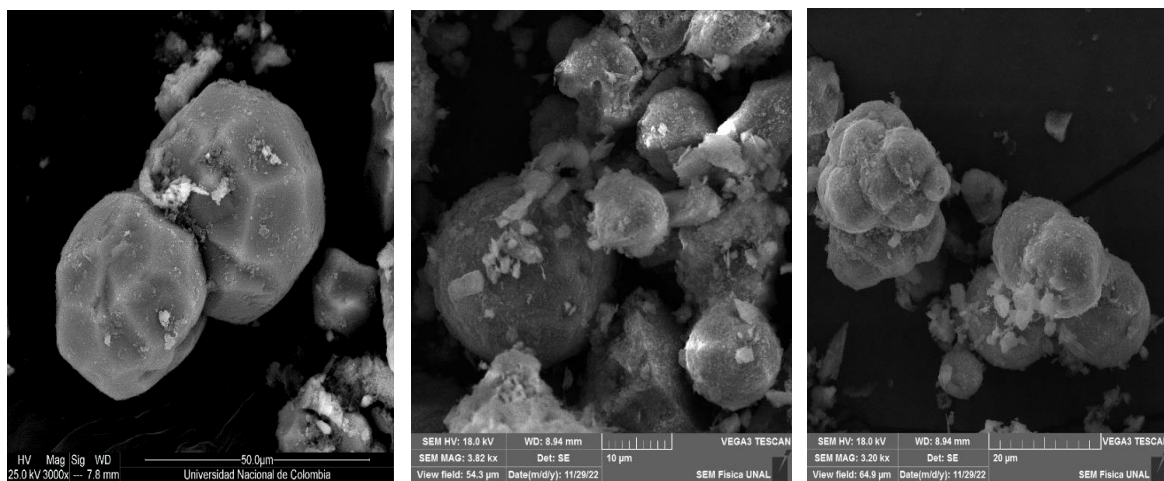


Figura 3-3 Micrografía de la zeolita analcima sintetizada mediante procesos hidrotérmicos alcalinos empleando el fino de cantera como materia prima.

De acuerdo con la Tabla 3-1, el fino de cantera presenta una relación molar Si/Al de 14.31 y la fracción molar del hidróxido de sodio empleado en la solución madre (o de cristalización durante el proceso hidrotérmico) fue 0.571. La ubicación de estas coordenadas en el diagrama de fases triangular mostrado en la Figura 1-4 [34] corresponde a la zona proclive a la cristalización de la zeolita analcima.

Las propiedades texturales de la zeolita analcima obtenida se estudiaron mediante las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno que se reportan en la Figura 3-4. Este material presentó adsorciones de nitrógeno realmente insignificantes debido a las restricciones difusionales que ofrece la geometría elíptica distorsionada de las aperturas de los microporos, con los ejes máximo y mínimo de 0.42 y 0.16 nm, respectivamente. La isoterma muestra incremento en la cantidad adsorbida para presiones relativas cercanas a uno, lo que indica condensación en la macroporosidad del sólido. El área BET calculada a partir del ramal de desorción fue 1.40 m<sup>2</sup>/g. El volumen de poro medido fue 0.0029 cm<sup>3</sup>/g (CETP).

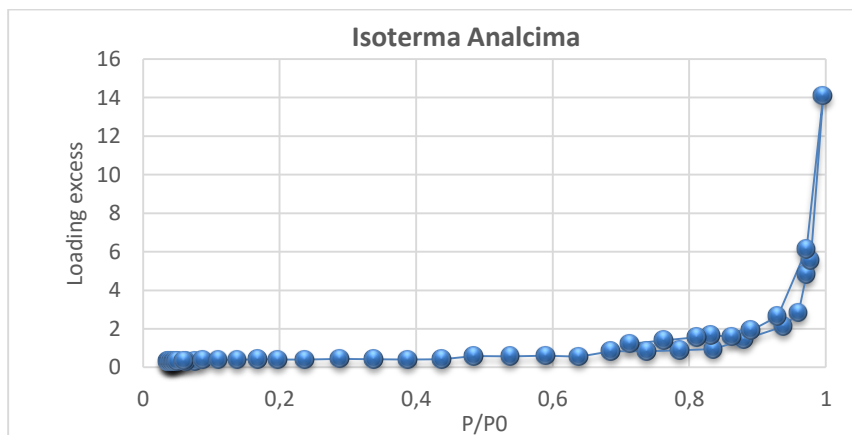


Figura 3-4 Isoterma de adsorción/desorción de la zeolita analcima producida en la zeolitización directa del fino de cantera

### 3.3. Ensayos de adsorción

Las activaciones básicas y ácidas promueven la remoción de especies de silicio, aluminio e inclusive hierro del material, cambiando no solo las propiedades superficiales del sólido, también propiedades másicas como porosidad, tamaño de poro y hasta la estructura cristalina. En esta investigación se efectuaron las activaciones empleando diferentes tipos de ácidos y bases debido a las afinidades selectivas por las especies componentes de la zeolita precursora que presentan los aniones o cationes acompañantes de los agentes activantes. Postular un mecanismo para la activación es un proceso complejo en el que convergen las afinidades de los agentes activantes, la estabilidad del precursor y la competencia entre procesos de redisolución y recristalización y equilibrios químicos; por tal razón, dilucidar el alcance de una activación aún escapa a una descripción netamente teórica y demanda de experimentación confiable como la que se describió en el capítulo 2.

La Tabla 3-4 reporta los resultados de la nube de adsorción para fenol. Los materiales que no se reportan en esta tabla no presentaron adsorción alguna. Las letras A y B acompañando la designación del material se refieren a los dos pH bajo los cuales se efectuaron las mediciones de adsorción, que fueron 7 y 9 respectivamente. La Figura 3-5 facilita el análisis de los datos de adsorción. Tal como puede apreciarse en la figura, en general las adsorciones a pH alto presentaron mejor desempeño que las de bajo pH. Este comportamiento puede probablemente asociarse al carácter de ácido débil del fenol. Es interesante observar el desempeño de la zeolita analcima superior al de algunos de los materiales activados e inferior solamente al nivel mostrado por los materiales Z-N-K(V)-A, Z-N-K(M)-B y Z-HC(2)-A; sin embargo, las diferencias entre estos mencionados y la zeolita analcima no son mayormente apreciable para justificar los costos de los tratamientos de activación. La actividad satisfactoria del material zeolítico analcima en la adsorción de fenol lleva a plantear propuestas diferentes a la de activación para enriquecer su desempeño. Una de estas corresponde a la modificación de la síntesis alcalina hidrotérmica a partir del fino mediante el enriquecimiento del medio acuoso con especies de silicio adicionadas externamente en concordancia con la literatura [51]–[53]. Adiciones de silicatos solubles externos mantienen aún las coordenadas de la síntesis en la zona proclive a analcima en



el diagrama de fases ternario comentado previamente. Estas propuestas están fuera del alcance de este trabajo.

**Tabla 3-4.** Adsorción de fenol por parte de los materiales activados.

Material activado	Concentración final de fenol (mg/L)	Fenol adsorbido (mg)	Qe (mg Fenol/g material)	% adsorción
Z-A	185,8	0,142	0,283	7,1
Z-B	180,3	0,197	0,394	9,8
Z-HC(2)-A	176,7	0,233	0,466	11,6
Z-HC(2)-B	185,1	0,149	0,298	7,4
Z-HC-HN-A	185,0	0,150	0,300	7,5
Z-HC-HN-B	183,2	0,168	0,336	8,4
Z-HN(2)-A	189,1	0,109	0,218	5,5
Z-HN(2)-B	184,8	0,152	0,305	7,6
Z-N-K(M)-A	189,7	0,103	0,206	5,2
Z-N-K(M)-B	177,1	0,229	0,458	11,4
Z-N-K(V)-A	174,5	0,255	0,509	12,7
Z-N-K(V)-B	181,5	0,185	0,370	9,3

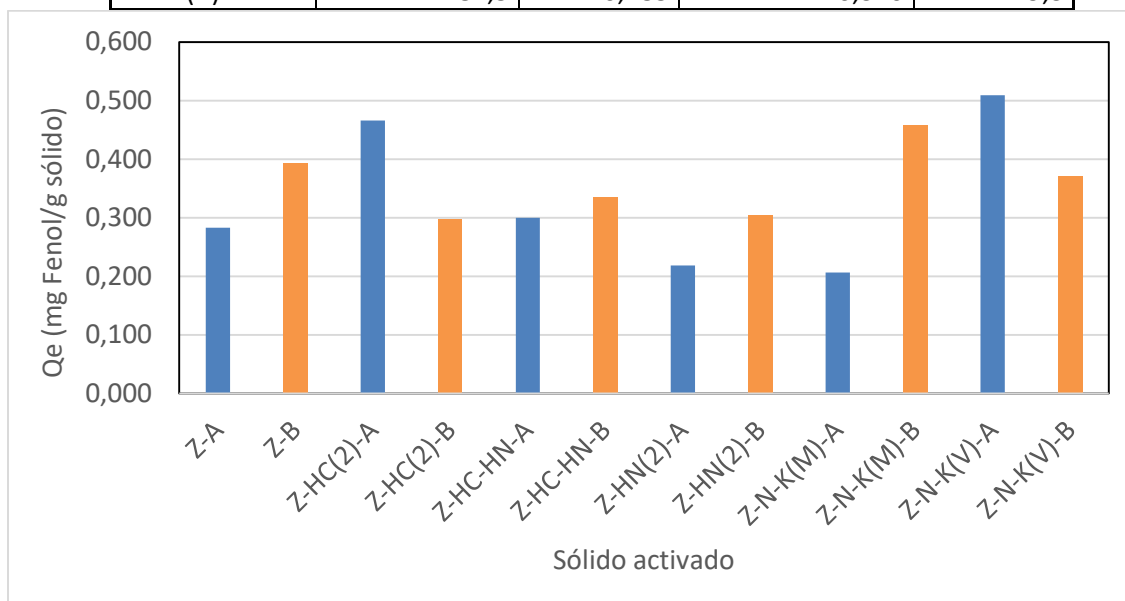


Figura 3-5 Capacidades de adsorción de fenol de los materiales activados en medio ácido y básico. A y B se refieren a los ensayos efectuados a pH 7 y 9 respectivamente.

La Tabla 3-5 reporta los datos de adsorción de la nube correspondiente a  $Pb^{2+}_{(Ac)}$ . Al igual que en la nube de fenol, se omitieron los materiales que no registraron capacidad adsorptiva. La Figura 3-5 presenta la descripción de las adsorciones para facilitar el análisis.

**Tabla 3-5.** Adsorción de  $Pb^{2+}_{(Ac)}$  por parte de los materiales activados.

Material activado	Qe (mg Pb/g sólido)	% adsorción
Z-HP	43,2	8,6
Z-HN2	27,6	5,5
Z-HP2	39,2	7,8
Z-HC	47,2	9,4
Z-HN-HP	16,4	3,3
Z-N-K(4)-24	118,1	14,8
Z-HN-N-K-24	63,7	8,0
Z-N-K(4)-37	49,7	6,2
Z-N-K(4)-48	39,2	4,9
Z-K(2)-24	201,6	25,2
Z-K(2)-48	260,8	32,6

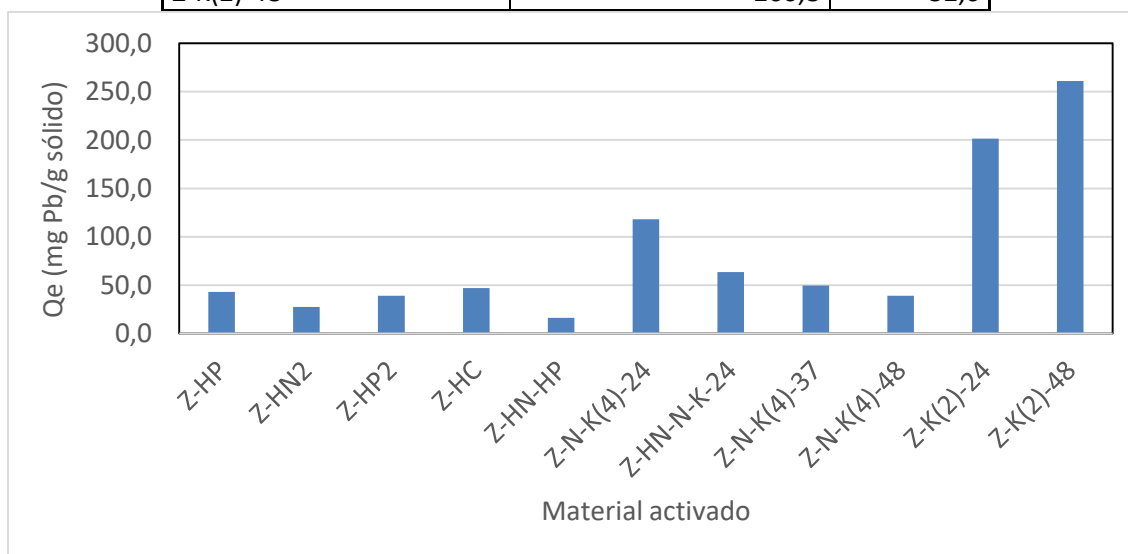


Figura 3-6 Adsorción de  $Pb^{2+}_{(Ac)}$  por parte de los materiales activados.

La Figura 3-6 permite apreciar la capacidad adsorptiva que presentaron los materiales Z-K(2)-24 y Z-K(2)-48 en comparación con los otros reportados. Para el desarrollo de esta investigación es notorio que la activación con hidróxido de potasio sea la que ofrece la mejor sintonización del material con el adsorbato  $Pb^{2+}_{(Ac)}$ . Probablemente la acción hidrolizante inferior del KOH (en comparación con NaOH) y el efecto de catión  $K^{+1}$  como agente director de estructura, ofrezcan una probable explicación a este resultado en función de la caracterización de los materiales Z-K(2)-24 y Z-K(2)-48, presentada posteriormente.

### 3.4. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción de  $Pb^{2+}_{(Ac)}$  se determinaron para los materiales Z-K(2)-24 y Z-K(2)-48 debido a la capacidad sobresaliente que presentaron en la retención del adsorbato. La Tabla 3-6 reporta los datos de equilibrio de la adsorción de plomo para los dos materiales. Las Figuras 3-7 y 3-8 presentan las correspondientes isotermas experimentales de adsorción de plomo. Las tendencias de ambas isotermas se ajustan al modelo de Langmuir, caracterizado por un incremento pendiente de la adsorción en etapas tempranas y la tendencia hacia una región plana para concentraciones altas del adsorbato en la fase fluida. La tendencia hacia una región plana indica la saturación del adsorbato con el adsorbente, que en el caso de los dos materiales ensayados son de 200 y 250 mg  $Pb^{2+}/g$  material Z-K(2)-24 y Z-K(2)-48 respectivamente.

**Tabla 3-6.** Distribución en equilibrio de adsorción de plomo para los materiales Z-K(2)-24 y Z-K(2)-48

Concentraciones en equilibrio de $Pb^{2+}_{(Ac)}$ Z-K(2)-24		Concentraciones de equilibrio de $Pb^{2+}_{(Ac)}$ Z-K(2)-48	
Fase líquida (PPM)	Qe (mg Pb/g sólido)	Fase líquida (ppm)	Qe (mg Pb/g sólido)
1460	207,97	1255	248,94
1037	192,52	935	213,01
564	187,15	418	216,42
259	198,29	169	216,18
107	178,54	47	190,57
13	147,40	15	147,07
5	99,10	4	99,18
1	49,72	1	49,75

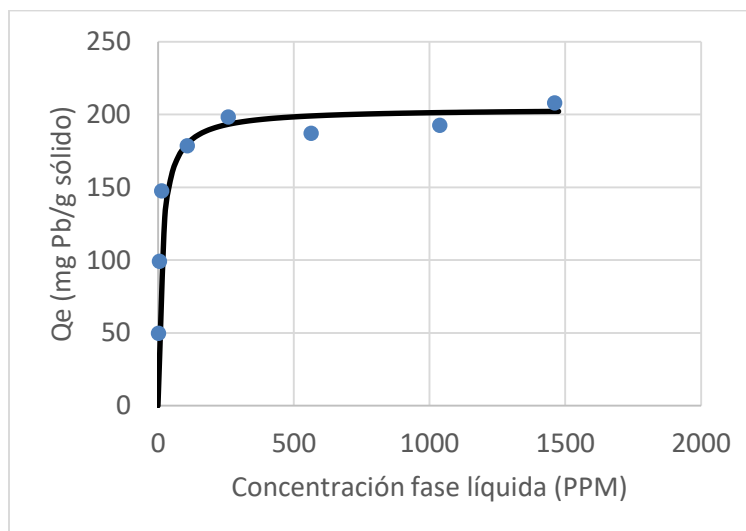


Figura 3-7 Isoterma experimental de adsorción de plomo del material Z-K(2)-24.

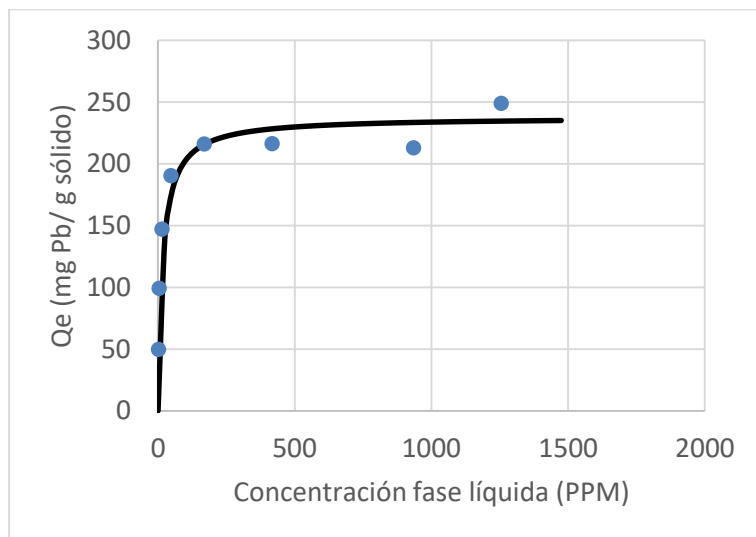


Figura 3-8 Isoterma experimental de adsorción de plomo del material Z-K(2)-48.

### 3.5 Caracterización de los materiales activados

El comportamiento de los materiales activados Z-K(2)-24 y Z-K(2)-48 en la adsorción del plomo en medios acuosos llevó a realizar su caracterización mediante microscopía electrónica de barrido y fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X e isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno.

#### Caracterización de Z-K(2)-24

La Figura 3-9 presenta el patrón de difracción del material Z-K(2)-24. La identificación de los picos correspondió a la zeolita merlinoita. Las micrografías reportadas en las Figuras 3-10 muestran la morfología de la merlinoita obtenida. Estas micrografías muestran básicamente una morfología tubular de la merlinoita con sección transversal rectangular y longitudes variadas. La isoterma de adsorción/desorción de este material, reportada en la Figura 3-11, corresponde a una tipo II y presenta niveles de adsorción de nitrógeno muy bajos para el intervalo de presiones relativas bajas. Al igual que con la analcima, esta zeolita también presenta un incremento apreciable en la adsorción para presiones relativas cercanas a 1, indicando la condensación en los macroporos del sólido. El área superficial BET del material fue  $5.368 \text{ m}^2/\text{g}$ .

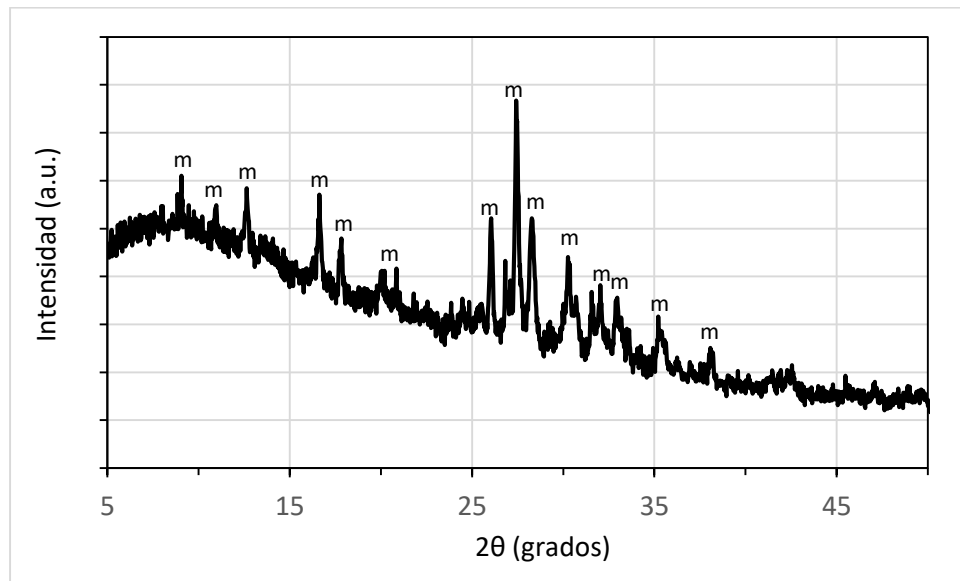


Figura 3-9 Patrón de difracción del material Z-K(2)-24. La letra m representa los picos de la zeolita merlinoita.

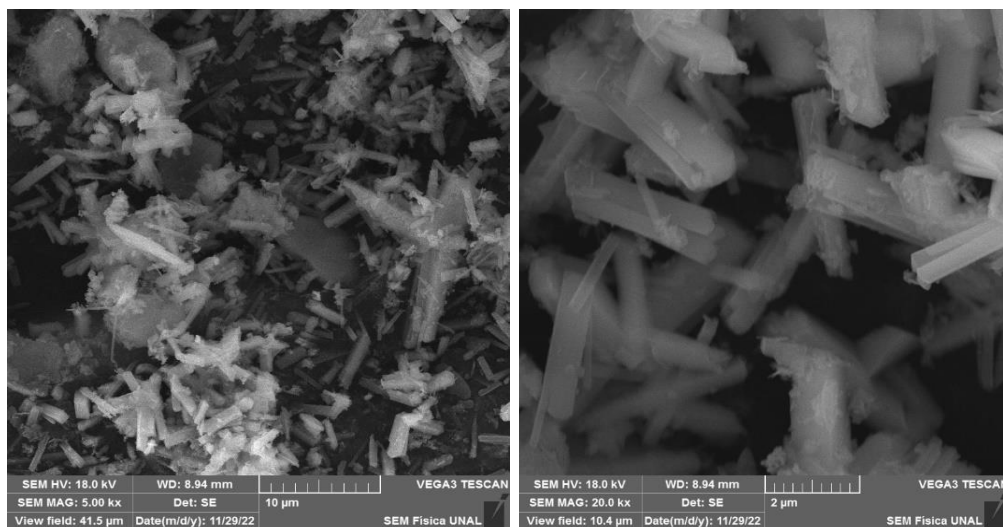


Figura 3-10 Micrografías electrónicas de barrido del material Z-K(2)-24

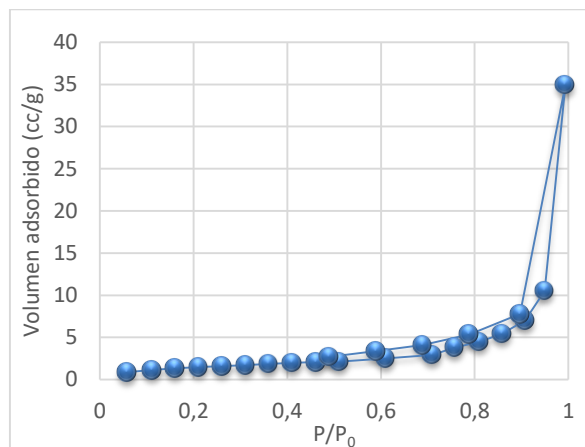


Figura 3-11 Isotherma de adsorción/desorción del material Z-K(2)-24.

### Caracterización de Z-K(2)-48

La Figura 3-12 presenta el patrón de difracción del material Z-K(2)-48. La identificación de los picos correspondió a la zeolita merlinoita como en el caso del material comentado previamente; sin embargo y en comparación con el sólido previo, los picos de este material mostraron mejor definición y mayor intensidad. Las micrografías reportadas en las Figuras 3-13 muestran la morfología de la merlinoita obtenida, que corresponde nuevamente a tubos aleatoriamente dispersos y con longitudes y diámetros muy diferentes entre ellos. Estos tubos parecen desplegar diámetros inferiores a los tubos producidos en Z-K(2)-24, pero longitudes mayores.

La isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno para la muestra Z-K(2)-48 se reporta en la Figura 3-14. Esta isoterma corresponde a una tipo II de acuerdo con la clasificación IUPAC; la adsorción en este material para presiones relativa bajas presenta magnitudes superiores a las del material previo y presenta un área BET de 10.44 m<sup>2</sup>/g (el doble de la activación Z-K(2)-24).

Finalmente, la Tabla 3-7 reporta la composición de los materiales activados obtenida mediante fluorescencia de rayos X. Se adjuntan en esta tabla nuevamente los datos para la analcima con fines de comparación. Los dos materiales activados reportados en la tabla no presentan diferencias mayores en su composición; con respecto a la analcima, ambos

muestran un empobrecimiento apreciable en el contenido de silicio (alrededor del 50%) y un enriquecimiento, también apreciable, en los contenidos de aluminio, hierro y calcio (más del doble). La pérdida de silicio es indudablemente debido a la acción hidrolizante de la solución de hidróxido de potasio, que parece alcanzar un punto de equilibrio ya que no se presentan cambios entre 24 y 48 horas de tratamiento hidrotérmico.

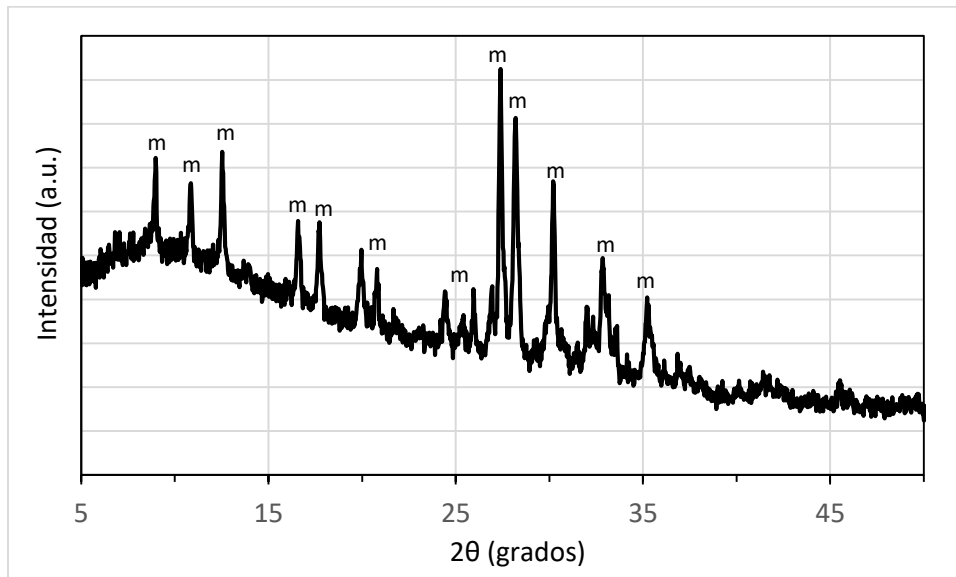


Figura 3-12 Patrón de difracción del material Z-K(2)-48. La letra m representa los picos de la zeolita merlinoita.



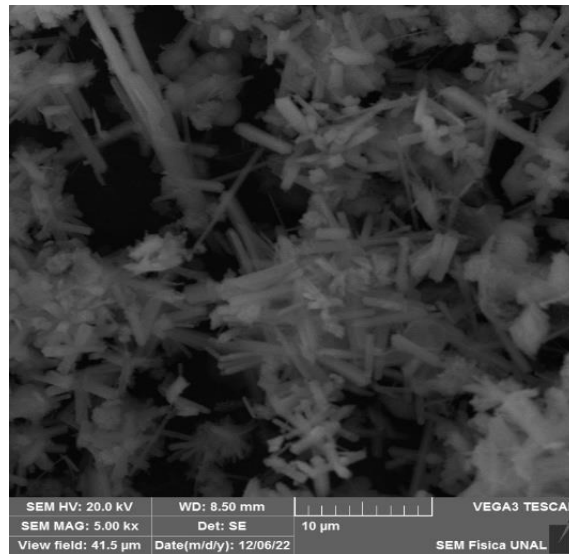


Figura 3-13 Micrografías electrónicas de barrido del material Z-K(2)-48.

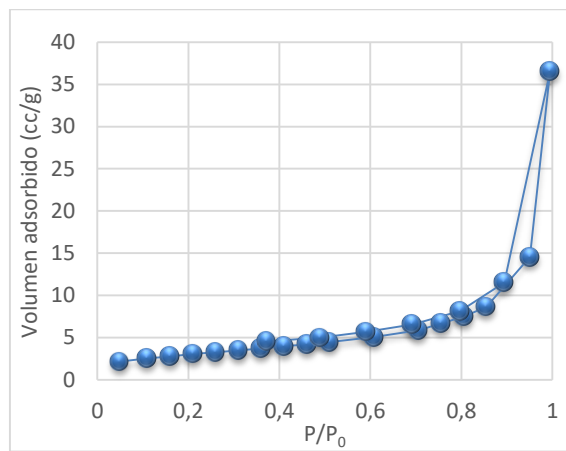


Figura 3-14 Isotherma de adsorción/desorción del material Z-K(2)-48

**Tabla 3-7.** Composición química de los materiales Z-K(2)-24 y Z-K(2)-48 medida con fluorescencia de rayos X.

Elemento	Analcima %	Z-K(2)-24 %	Z-K(2)-48 %
SiO <sub>2</sub>	73.90	43,50	44,46
Na <sub>2</sub> O	9.46	1,12	1,44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.57	18,11	18,46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.04	7,72	7,19
CaO	2.24	5,09	4,55
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.51	2,26	2,27
K <sub>2</sub> O	0,59	17,88	17,86

### **Caracterización de ZK 80**

El tiempo de la activación es la única condición de la activación diferente en este sólido con respecto a los procedimientos Z-K(2)-24 y Z-K(2)-48. Este sólido no se evaluó en los ensayos de adsorción y el propósito principal fue el de verificar el efecto involucrado por tiempos prolongados de tratamiento (80 h). La Figura 3-15 presenta el patrón de difracción del material ZK 80. Aunque la identificación de los picos correspondió a la zeolita merlinoita como en los casos previos, los picos de difracción no son apreciablemente diferentes del experimento efectuado por 48 horas. La isoterma de adsorción/desorción de ZK 80 mostrada en la Figura 3-16 también corresponde a una tipo II; el área BET de este material es 11.55 m<sup>2</sup>/g.

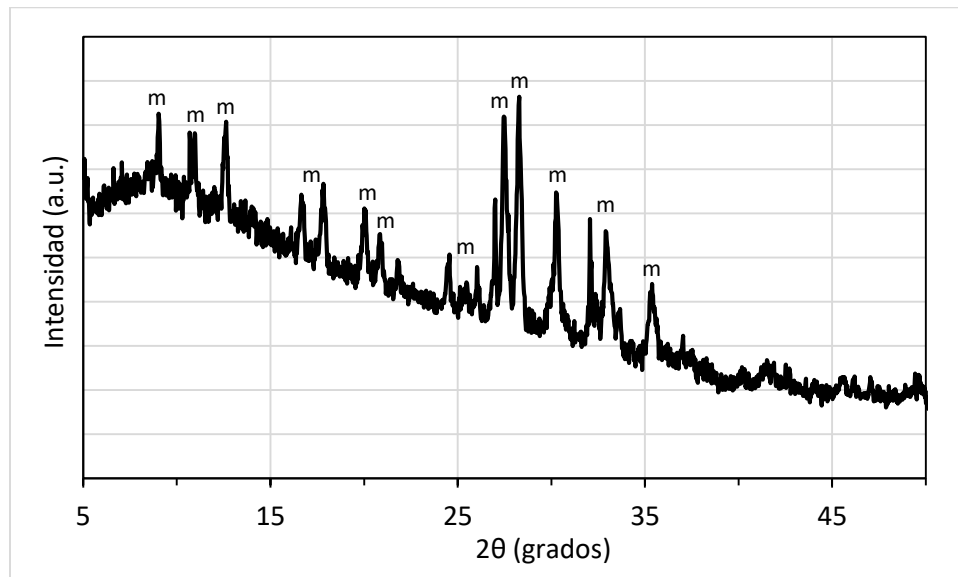


Figura 3-15 Patrón de difracción del material ZK 80. La letra m representa los picos de la zeolita merlinoita.

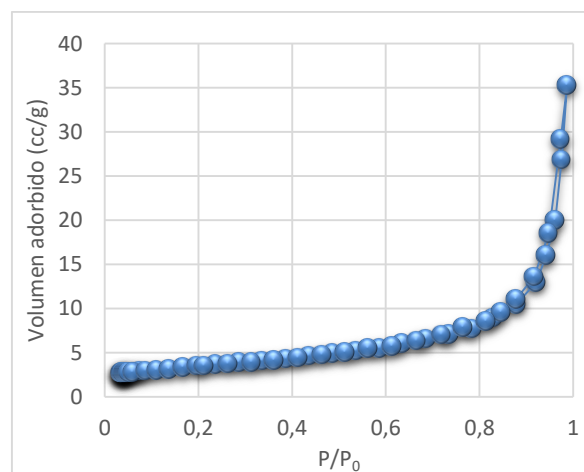


Figura 3-16 Isotherma de adsorción/desorción del material ZK 80.

### Caracterización de ZK 80 modificado con tratamiento en medio ácido (ZK 80 mod)

El material ZK 80 recibió un tratamiento post-activación tal como lo describe la Tabla 2-6. El propósito de esta modificación fue la de verificar la incidencia de las condiciones de la modificación en las propiedades del material. El sólido obtenido este tratamiento tampoco fue evaluado en los procesos de adsorción. La Figura 3-17 presenta el patrón de difracción del material ZK 80 mod, que presenta picos intensos y bien definidos; sin embargo, no fue posible la identificación del material. La isoterma de adsorción/desorción de ZK 80 mod se muestra en la Figura 3-18. Esta isoterma revela que la modificación post-activación cambió la tendencia previa del material sin activar; el material presenta niveles de adsorción apreciables para presiones relativas bajas, indicando una microporosidad abierta para la difusión del nitrógeno. La isoterma producida es tipo II y el área BET calculada fue 85.35 m<sup>2</sup>/g.

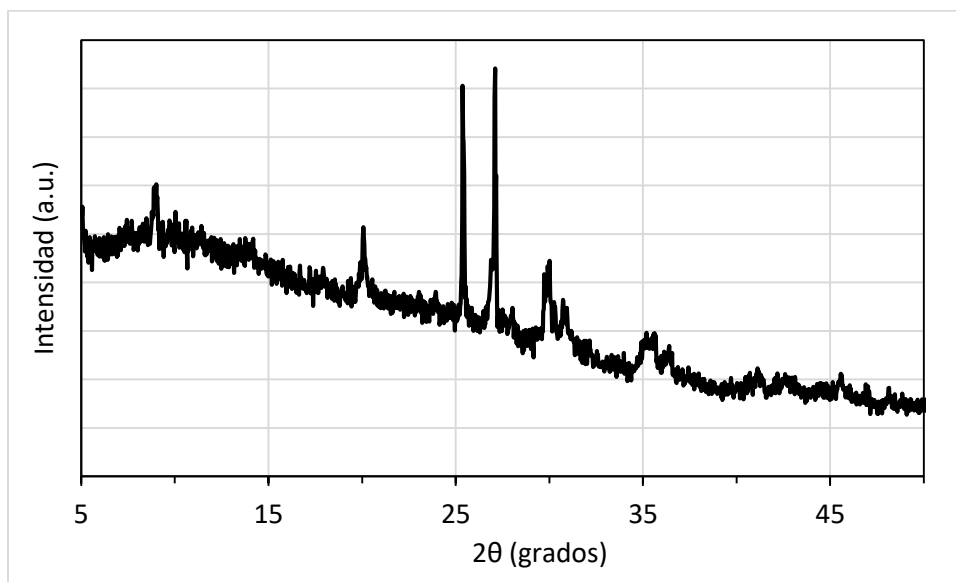


Figura 3-17 Patrón de difracción del material ZK 80 mod. No fue posible la identificación de los picos del patrón de difracción producido por este sólido.

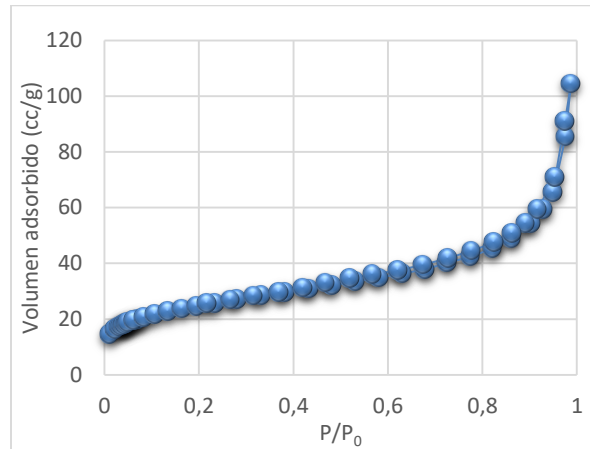


Figura 3-18 Isotherma de adsorción/desorción del material ZK 80 mod.

## Caracterización de Z HN 5

La incidencia desplegada por el tratamiento post-activación tanto en la estructura cristalina como en las propiedades texturales del material activado ZK 80, llevo a replicar este mismo proceso en la zeolita analcima. El material producido es este caso no fue empleado para las nubes de adsorción. Contrario a lo que pasó con el material ZK 80, el material Z HN 5 conservó la estructura cristalina de la analcima predecesora. En cuanto a la modificación de las propiedades texturales, la Figura 3-19 muestra las isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno. En comparación con la analcima sin tratar, se incrementó la adsorción de nitrógeno apreciablemente desde presiones relativas bajas, indicando microporosidad accesible a las moléculas de nitrógeno. La isoterma producida por este material es tipo II y el área BET fue 107.8 m<sup>2</sup>/g.

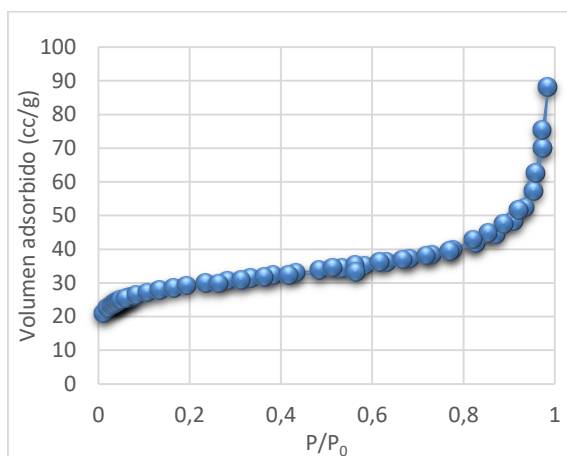


Figura 3-19 Isotherma de adsorción/desorción del material Z HN 5.

### 3.6 Conversión interzeolítica analcima-merlinoita

La identificación de los materiales Z-K(2)-24 y Z-K(2)-48 como la zeolita merlinoita obtenida a partir de la analcima es indudablemente un resultado interesante de esta investigación ya que corresponde a una conversión interzeolítica entre estas dos estructuras. La zeolita obtenida a partir de la estructura de partida no solamente mostró propiedades superiores tales como área superficial BET, sino también desempeño relevante en la aplicación como adsorbente de cationes metálicos. Aunque la observación de las transiciones interzeolíticas data de mucho tiempo atrás, su aplicación en síntesis de zeolitas si es un tópico vigente intensamente investigado [35], [37], [39], [40], [54], [55]. La obtención de materiales desplegando propiedades superiores a las de la zeolita de partida, como ocurrió en este trabajo, ha sido uno de los motivos por lo que estas síntesis han capturado mayor atención. Muchas hipótesis han sido postuladas para la explicación de estas transiciones; sin embargo, la validación experimental ha mostrado que hasta el momento no se ha encontrado una unificadora de todas las transiciones observadas.

Entre las hipótesis planteadas, la presencia de unidades de construcción compuestas (CBU) iguales tanto en la zeolita de partida como en la zeolita derivada ha sido presentada como una hipótesis para la explicación de estas conversiones. Tal como se afirmó anteriormente, hay contraejemplos que reducen la validez de esta teoría. En el caso de la interconversión observada en este trabajo *ana-mer*, estas dos zeolitas no presentan CBS comunes; incluso tampoco presentan unidades secundarias de construcción comunes que puedan presentarse como posible mecanismo de la conversión. Pueden en este punto presentarse diferentes elementos especulativos sobre esta transición, pero todos ellos deben de sustentarse en experimentación que está fuera del alcance de esta tesis por su disponibilidad y costos.

## 4. Conclusiones y recomendaciones

### 4.1. Conclusiones

El desarrollo de este proyecto de investigación permitió establecer que la composición química de los finos de cantera posibilita la obtención de un material zeolítico tipo analcima susceptible de procesos de activación mediante conversión interzeolítica hacia la zeolita merlinoita. La merlinoita obtenida a partir de la analcima mostró propiedades superiores como la del área superficial BET y la capacidad de retención de cationes metálicos.

Tal como se comentó previamente, en este trabajo se abarcó un área de experimentación muy extensa debido a la carencia de información sobre el sistema específico de trabajo. Gracias a estos resultados, parámetros generales de la síntesis de merlinoita pudieron ser evaluados y dejan la opción abierta de estudios centrados en la mejora de las propiedades finales de este material.

La evaluación de los sólidos activados abarcó una molécula orgánica como el fenol y cationes acuosos; ambos fueron empleados con el fin de contrastar la respuesta de los sólidos ante adsorbatos de diferente naturaleza. En el caso de las adsorciones de fenol, la analcima mostró la posibilidad de continuar con estudios enfocados en su modificación que lleven a mejorar su desempeño. Para los cationes metálicos, una de las activaciones conducente a la zeolita merlinoita mostró capacidad de retención adecuada del catión  $Pb^{2+}$ . En esta tesis se efectuó un barrido amplio de condiciones de activación con el fin de producir información que permitiera delimitar zonas de investigación en futuras propuestas enfocadas en el desarrollo de adsorbentes.

Adicionalmente se efectuaron unas modificaciones post-activación, que en el caso del material prometedor en la adsorción de cationes (merlinoita) llevó a la modificación de la estructura cristalina y simultáneamente a la ganancia apreciable de área superficial. No se evaluó la retención de cationes y moléculas orgánicas por parte de este “nuevo material”. El tratamiento post-activación también se aplicó al precursor (analcima) con resultados



adecuados en ganancia de área superficial sin detrimento de la estructura cristalina. Estos ensayos constituyen una puerta abierta a la continuación de la investigación.

## **4.2. Recomendaciones**

Los resultados de este trabajo abren espacio a nuevas investigaciones que permitan optimizar la síntesis debido a que pueden existir limitaciones por la composición química que presentes en otras canteras.

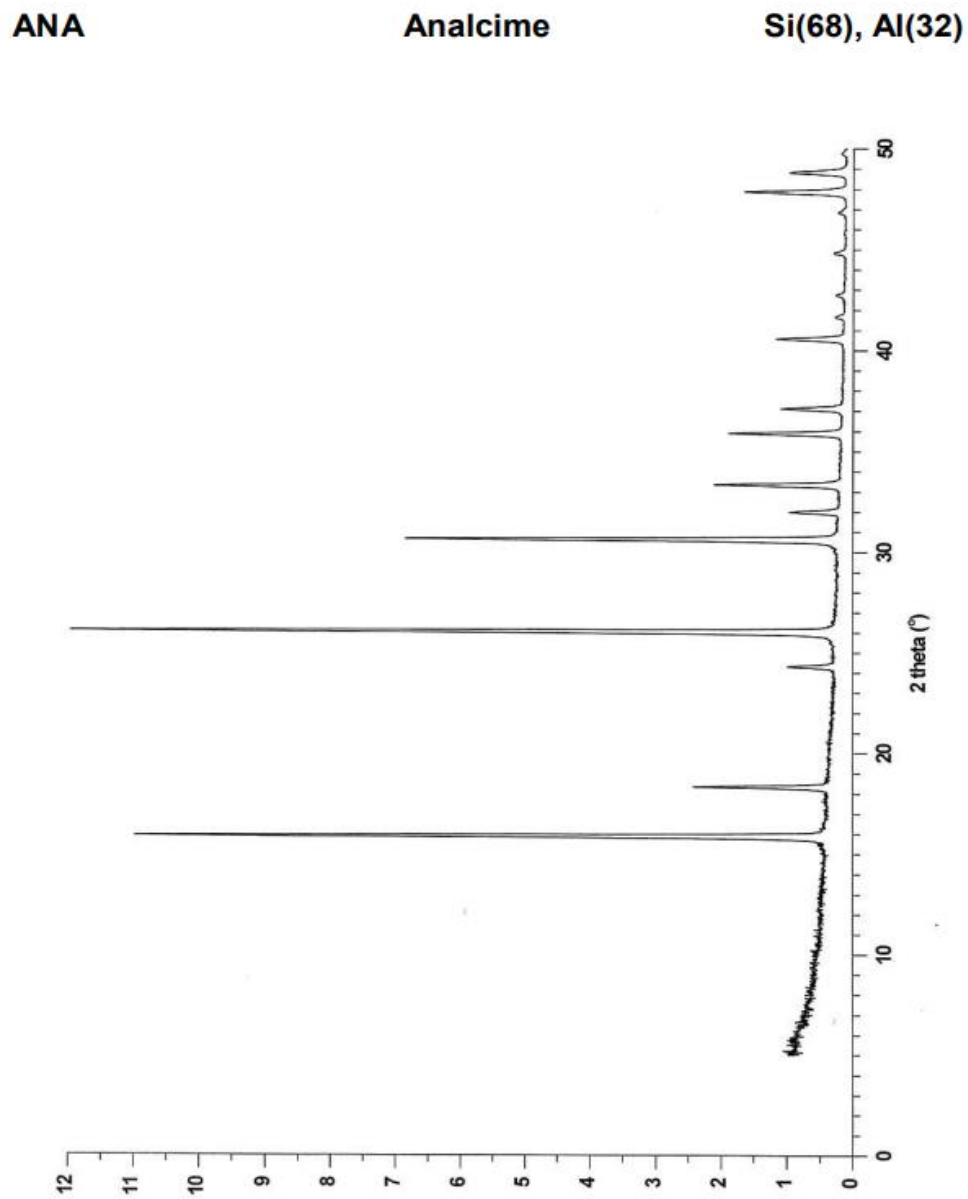
La síntesis directa conserva una relación alta entre el silicio y el aluminio que puede verse como parte del éxito del material en la adsorción de una especie orgánica como fenol. Por lo tanto, síntesis enriquecidas con silicio pueden ser una alternativa interesante al mejoramiento de la capacidad de retención de la analcima de especies orgánicas.

Con respecto a la activación alcalina, los experimentos efectuados en esta tesis demandan su continuación ampliando el rango de la proporción de hidróxido de potasio empleado. Experimentos de caracterización adicional también son convenientes para obtener una mejor comprensión de la actividad de los sólidos activados.

Es interesante identificar las características y procesos de conversión inter-zeolítica como se estudió al aumentar los tiempos de síntesis en la activación de la analcima, el resultado fue una conversión de analcima a melinonita.

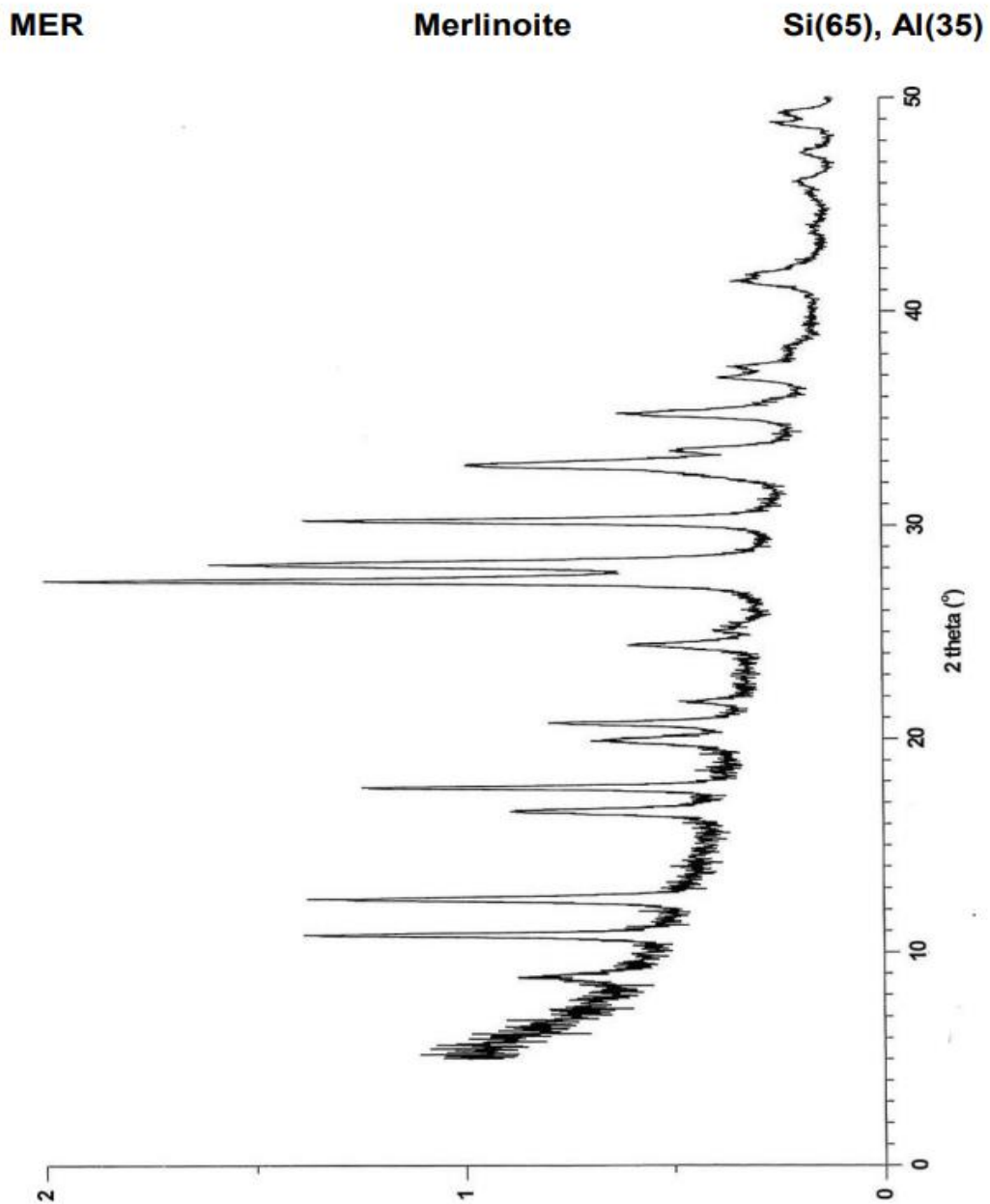
## ANEXO A:

Patrón de difracción de zeolita Analcima (ANA) Fuente: Asociación internacional de zeolitas IZA.



## ANEXO B:

Patrón de difracción de zeolita Merlinoita (MER) Fuente: Asociación internacional de zeolitas IZA.



## 5. BIBLIOGRAFIA

- [1] «Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates». [https://www.astm.org/c0136\\_c0136m-19.html](https://www.astm.org/c0136_c0136m-19.html) (accedido 23 de mayo de 2023).
- [2] A. Kumar, S. Pratheba, R. Rajendran, K. Perumal, N. Lingeshwaran, y S. Sambaraju, «An experimental study on the mechanical properties of concrete replacing sand with quarry dust and waste foundry sand», *Int. Conf. Future Gener. Funct. Mater. Res. 2020*, vol. 33, pp. 828-832, ene. 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.06.271.
- [3] G. K. Attri, R. C. Gupta, y S. Shrivastava, «Sustainable precast concrete blocks incorporating recycled concrete aggregate, stone crusher, and silica dust», *J. Clean. Prod.*, vol. 362, p. 132354, ago. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.132354.
- [4] S. Ponnada, V. Sankar Cheela, y S. Gopala Raju, «Investigation on mechanical properties of composite concrete containing untreated sea sand and quarry dust for 100% replacement of fine aggregate», *3rd Int. Conf. Innov. Technol. Clean Sustain. Dev.*, vol. 32, pp. 989-996, ene. 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.06.203.
- [5] B. V. Bahoria, D. K. Parbat, y P. B. Nagarnaik, «XRD Analysis of Natural sand, Quarry dust, waste plastic (ldpe) to be used as a fine aggregate in concrete», *Int. Conf. Process. Mater. Miner. Energy July 29th – 30th 2016 Ongole Andhra Pradesh India*, vol. 5, n.º 1, Part 1, pp. 1432-1438, ene. 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2017.11.230.
- [6] H. Chappidi, «Study on Compressive Strength of Quarry Dust as Fine Aggregate in Concrete», *Adv. Civ. Eng.*, vol. 2016, pp. 1-5, ene. 2016, doi: 10.1155/2016/1742769.
- [7] M. Galetakis y A. Saultana, «A review on the utilisation of quarry and ornamental stone industry fine by-products in the construction sector», *Constr. Build. Mater.*, vol. 102, pp. 769-781, ene. 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.10.204.
- [8] T. Gupta, S. Kothari, S. Siddique, R. K. Sharma, y S. Chaudhary, «Influence of stone processing dust on mechanical, durability and sustainability of concrete», *Constr. Build. Mater.*, vol. 223, pp. 918-927, oct. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.188.

- 
- [9] K. S.K., S. K. Singh, y A. Chourasia, «Alternative fine aggregates in production of sustainable concrete- A review», *J. Clean. Prod.*, vol. 268, p. 122089, sep. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122089.
- [10] A. Srivastava y S. K. Singh, «Utilization of alternative sand for preparation of sustainable mortar: A review», *J. Clean. Prod.*, vol. 253, p. 119706, abr. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119706.
- [11] G. Kürklü y G. Görhan, «Investigation of usability of quarry dust waste in fly ash-based geopolymer adhesive mortar production», *Constr. Build. Mater.*, vol. 217, pp. 498-506, ago. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.05.104.
- [12] Y. Zhang, L. Korkiala-Tanttú, H. Gustavsson, y A. Miksic, «Assessment for Sustainable Use of Quarry Fines as Pavement Construction Materials: Part I—Description of Basic Quarry Fine Properties», *Materials*, vol. 12, p. 1209, abr. 2019, doi: 10.3390/ma12081209.
- [13] Y. Zhang, L. Korkiala-Tanttú, y M. Borén, «Assessment for Sustainable Use of Quarry Fines as Pavement Construction Materials: Part II-Stabilization and Characterization of Quarry Fine Materials», *Materials*, vol. 12, p. 2450, ago. 2019, doi: 10.3390/ma12152450.
- [14] A. Khaleque *et al.*, «Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review», *Environ. Adv.*, vol. 2, p. 100019, dic. 2020, doi: 10.1016/j.envadv.2020.100019.
- [15] M. Inada, H. Tsujimoto, Y. Eguchi, N. Enomoto, y J. Hojo, «Microwave-assisted zeolite synthesis from coal fly ash in hydrothermal process», *Fuel*, vol. 84, n.º 12, pp. 1482-1486, sep. 2005, doi: 10.1016/j.fuel.2005.02.002.
- [16] C. Belviso, L. C. Giannossa, F. J. Huertas, A. Lettino, A. Mangone, y S. Fiore, «Synthesis of zeolites at low temperatures in fly ash-kaolinite mixtures», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 212, pp. 35-47, ago. 2015, doi: 10.1016/j.micromeso.2015.03.012.
- [17] A. M. Cardoso, A. Paprocki, L. S. Ferret, C. M. N. Azevedo, y M. Pires, «Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment», *Fuel*, vol. 139, pp. 59-67, ene. 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.08.016.

- 
- [18] T. Aldahri, J. Behin, H. Kazemian, y S. Rohani, «Synthesis of zeolite Na-P from coal fly ash by thermo-sonochemical treatment», *Fuel*, vol. 182, pp. 494-501, oct. 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.06.019.
- [19] A. M. Cardoso, M. B. Horn, L. S. Ferret, C. M. N. Azevedo, y M. Pires, «Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment», *J. Hazard. Mater.*, vol. 287, pp. 69-77, abr. 2015, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.01.042.
- [20] W. F. Monteiro *et al.*, «Waste to health: Ag-LTA zeolites obtained by green synthesis from diatom and rice-based residues with antitumoral activity», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 307, p. 110508, nov. 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110508.
- [21] E. A. Abdelrahman, Y. G. Abou El-Reash, H. M. Youssef, Y. H. Kotp, y R. M. Hegazey, «Utilization of rice husk and waste aluminum cans for the synthesis of some nanosized zeolite, zeolite/zeolite, and geopolymer/zeolite products for the efficient removal of Co(II), Cu(II), and Zn(II) ions from aqueous media», *J. Hazard. Mater.*, vol. 401, p. 123813, ene. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123813.
- [22] A. M. Yusof, L. K. Keat, Z. Ibrahim, Z. A. Majid, y N. A. Nizam, «Kinetic and equilibrium studies of the removal of ammonium ions from aqueous solution by rice husk ash-synthesized zeolite Y and powdered and granulated forms of mordenite», *J. Hazard. Mater.*, vol. 174, n.º 1, pp. 380-385, feb. 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.063.
- [23] N. Na chat, S. Sangsuradet, P. Tobameekul, y P. Worathanakul, «Modified hierarchical zeolite X derived from riceberry rice husk for propionic acid adsorption», *Mater. Chem. Phys.*, vol. 282, p. 125933, abr. 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.125933.
- [24] F. Collins, A. Rozhkovskaya, J. G. Outram, y G. J. Millar, «A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 291, p. 109667, ene. 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.109667.
- [25] C. W. Purnomo, C. Salim, y H. Hinode, «Synthesis of pure Na-X and Na-A zeolite from bagasse fly ash», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 162, pp. 6-13, nov. 2012, doi: 10.1016/j.micromeso.2012.06.007.
- [26] M. P. Moisés, C. T. P. da Silva, J. G. Meneguín, E. M. Giroto, y E. Radovanovic, «Synthesis of zeolite NaA from sugarcane bagasse ash», *Mater. Lett.*, vol. 108, pp. 243-246, oct. 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2013.06.086.

- [27] J. A. Oliveira, F. A. Cunha, y L. A. M. Ruotolo, «Synthesis of zeolite from sugarcane bagasse fly ash and its application as a low-cost adsorbent to remove heavy metals», *J. Clean. Prod.*, vol. 229, pp. 956-963, ago. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.05.069.
- [28] M. P. Moisés *et al.*, «Synthesis of zeolite from multilayer food packing and sugar cane bagasse ash for CO<sub>2</sub> adsorption», *RSC Adv.*, vol. 4, n.º 89, pp. 48576-48581, 2014, doi: 10.1039/C4RA04513K.
- [29] W. Lu y H. Yuan, «A framework for understanding waste management studies in construction», *Waste Manag.*, vol. 31, n.º 6, 2011, doi: 10.1016/j.wasman.2011.01.018.
- [30] I. Zabalza Bribián, A. Valero Capilla, y A. Aranda Usón, «Life cycle assessment of building materials: Comparative analysis of energy and environmental impacts and evaluation of the eco-efficiency improvement potential», *Build. Environ.*, vol. 46, n.º 5, 2011, doi: 10.1016/j.buildenv.2010.12.002.
- [31] A. Introduction, *Solid state chemistry: an introduction*, vol. 43, n.º 06. 2006. doi: 10.5860/choice.43-3402.
- [32] «Basics of Zeolites Ch 2.pdf».
- [33] C. S. Cundy y P. A. Cox, «The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 82, n.º 1, pp. 1-78, jul. 2005, doi: 10.1016/j.micromeso.2005.02.016
- [34] M. Maldonado, M. D. Oleksiak, S. Chinta, y J. D. Rimer, «Controlling Crystal Polymorphism in Organic-Free Synthesis of Na-Zeolites», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n.º 7, pp. 2641-2652, feb. 2013, doi: 10.1021/ja3105939.
- [35] S. Goel, S. I. Zones, y E. Iglesia, «Synthesis of Zeolites via Interzeolite Transformations without Organic Structure-Directing Agents», *Chem. Mater.*, vol. 27, n.º 6, pp. 2056-2066, mar. 2015, doi: 10.1021/cm504510f.
- [36] C.-T. Chen *et al.*, «Reaction Kinetics Regulated Formation of Short-Range Order in an Amorphous Matrix during Zeolite Crystallization», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 143, n.º 29, pp. 10986-10997, jul. 2021, doi: 10.1021/jacs.1c03351.

- [37] W. Qin, R. Jain, F. C. Robles Hernández, y J. D. Rimer, «Organic-Free Interzeolite Transformation in the Absence of Common Building Units», *Chem. – Eur. J.*, vol. 25, n.º 23, pp. 5893-5898, abr. 2019, doi: 10.1002/chem.201901067.
- [38] L. Ayele, J. Pérez-Pariente, Y. Chebude, y I. Díaz, «Synthesis of zeolite A from Ethiopian kaolin», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 215, pp. 29-36, oct. 2015, doi: 10.1016/j.micromeso.2015.05.022.
- [39] M. J. Mendoza-Castro, E. De Oliveira-Jardim, N.-T. Ramírez-Marquez, C.-A. Trujillo, N. Linares, y J. García-Martínez, «Hierarchical Catalysts Prepared by Interzeolite Transformation», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 144, n.º 11, pp. 5163-5171, mar. 2022, doi: 10.1021/jacs.2c00665.
- [40] Z. Asgar Pour y K. O. Sebakhy, «A Review on the Effects of Organic Structure-Directing Agents on the Hydrothermal Synthesis and Physicochemical Properties of Zeolites», *Chemistry*, vol. 4, n.º 2, pp. 431-446, 2022, doi: 10.3390/chemistry4020032.
- [41] K. Byrappa Masahiro Yoshimura;, *Hydrothermal Technology*. 2006.
- [42] R. Sánchez-Hernández, A. López-Delgado, I. Padilla, R. Galindo, y S. López-Andrés, «One-step synthesis of NaP1, SOD and ANA from a hazardous aluminum solid waste», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 226, pp. 267-277, may 2016, doi: 10.1016/j.micromeso.2016.01.037.
- [43] V. P. Valtchev y K. N. Bozhilov, «Transmission Electron Microscopy Study of the Formation of FAU-Type Zeolite at Room Temperature», *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n.º 40, pp. 15587-15598, oct. 2004, doi: 10.1021/jp048341c.
- [44] S. Yang *et al.*, «Bridging Dealumination and Desilication for the Synthesis of Hierarchical MFI Zeolites», *Angew. Chem.*, vol. 129, n.º 41, pp. 12727-12730, oct. 2017, doi: 10.1002/ange.201706566.
- [45] D. Zhang, C. Jin, M. Zou, y S. Huang, «Mesopore Engineering for Well-Defined Mesoporosity in Al-Rich Aluminosilicate Zeolites», *Chem. – Eur. J.*, vol. 25, n.º 11, pp. 2675-2683, feb. 2019, doi: 10.1002/chem.201802912.
- [46] I. Union, O. F. Pure, y A. Chemistry, «INTERNATIONAL UNION OF PURE COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY INCLUDING



CATALYSIS \* REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity», *Area*, vol. 57, n.º 4, pp. 603-619, 1985.

- [47] M. Thommes *et al.*, «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)», vol. 87, n.º 9-10, pp. 1051-1069, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [48] D. Verboekend, G. Vilé, y J. Pérez-Ramírez, «Hierarchical Y and USY Zeolites Designed by Post-Synthetic Strategies», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, n.º 5, pp. 916-928, mar. 2012, doi: 10.1002/adfm.201102411.
- [49] D. V. Peron *et al.*, «External surface phenomena in dealumination and desilication of large single crystals of ZSM-5 zeolite synthesized from a sustainable source», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 286, pp. 57-64, sep. 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.05.033.
- [50] M. Belhachemi, «Chapter 14 - Adsorption of organic compounds on activated carbons», en *Sorbents Materials for Controlling Environmental Pollution*, A. Núñez-Delgado, Ed., Elsevier, 2021, pp. 355-385. doi: 10.1016/B978-0-12-820042-1.00006-7.
- [51] M. Khalid, G. Joly, A. Renaud, y P. Magnoux, «Removal of Phenol from Water by Adsorption Using Zeolites», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, n.º 17, pp. 5275-5280, ago. 2004, doi: 10.1021/ie0400447.
- [52] R. I. Yousef, B. El-Eswed, y A. H. Al-Muhtaseb, «Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies», *Chem. Eng. J.*, vol. 171, n.º 3, pp. 1143-1149, jul. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.05.012.
- [53] N. Jiang, R. Shang, S. G. J. Heijman, y L. C. Rietveld, «Adsorption of triclosan, trichlorophenol and phenol by high-silica zeolites: Adsorption efficiencies and mechanisms», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 235, p. 116152, mar. 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2019.116152.
- [54] A. J. Mallette *et al.*, «Heteroatom Manipulation of Zeolite Crystallization: Stabilizing Zn-FAU against Interzeolite Transformation», *JACS Au*, vol. 2, n.º 10, pp. 2295-2306, oct. 2022, doi: 10.1021/jacsau.2c00325.

- [55] R. Jain y J. D. Rimer, «Seed-Assisted zeolite synthesis: The impact of seeding conditions and interzeolite transformations on crystal structure and morphology», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 300, p. 110174, jun. 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110174.