



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

Síntesis de zeolitas a partir de lodo de las industrias
papeleras de la Zona Metropolitana del Valle de
México

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

MARÍN MALDONADO SERGIO



MÉXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Perla Yolanda Castillo Villalón

VOCAL: Profesor: María Rafaela Gutiérrez Lara

SECRETARIO: Profesor: María Neftalí Rojas Valencia

1er. SUPLENTE: Profesor: Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

2° SUPLENTE: Profesor: Alfonso Durán Moreno

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: COORDINACIÓN DE INGENIERÍA AMBIENTAL DEL INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

ASESOR DEL TEMA: DRA. MARÍA NEFTALÍ ROJAS VALENCIA

SUSTENTANTE: MARÍN MALDONADO SERGIO



Agradecimientos

Primero que nada le agradezco a Dios el haberme dado la vida para estar presente en su mente y poder disfrutar todo lo que el universo nos ofrece.

A mi ser superior y guía espiritual por estar siempre a mi lado ayudándome en mi proceso de evolución.

A mi mamá por haberme criado y ayudar en la persona que me he convertido, por creer siempre en mí, por todo el trabajo que ha hecho para que nunca me falte nada y por darme el cariño de una excelente madre.

A mi hermano Diego por ser la persona con la que más y mejor convivo y siempre me ayudó en la carrera. A mi hermano Oscar por haberme ayudado a concluir mi carrera.

A Arlene Macías por ser mi mejor amiga, por ser esa persona que me puede ayudar en cualquier caso y por su enorme alegría que siempre me contagia. A mi gran amigo Enrique Contreras por haberme acompañado en todo el tiempo libre en la carrera y hacerme reír olvidando mis problemas.

A la UNAM por haber formado mi profesión que me dio tantas lecciones.

A la Dra. Neftalí Rojas por haber confiado en mí, dándome la oportunidad de hacer mi servicio social, estancia y tesis; por ser siempre tan amable, atenta y alegre, lo cual contribuyó a que mi estadía en el Instituto de Ingeniería fuera placentera.

A Fabricio Espejel por su valiosa ayuda en la realización de mi tesis, ya que sin su ayuda la misma, no hubiera salido tan bien. A la Dra. Rosa María Ramírez que me brindo el equipo y material necesario para poder hacer todos los experimentos que se requirieron.

Al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal por haber haberme dado el apoyo para realizar este trabajo.

A mis amigos Cindy, Roberto, Rodrigo Godoy, Chente, Jovany Perea, Samuel, Daniela Alvarado, Daniel Juárez, Tlacacl, Eder Flores, Alberto Martínez, Claudia, la prins y Gina por hacerme reír cada quien a su manera y haberme aguantado tanto tiempo.

A Manuel Aguilar Franco que me ayudó en todos los experimentos de difracción de rayos XDRX. A Hugo Alberto Durán Cortés por darse el tiempo de tomar con nosotros las fotografías por microscopía electrónica de barrido MEB.



Contenido

| | |
|---|------|
| Lista de figuras..... | IV |
| Lista de tablas | V |
| RESUMEN | VI |
| INTRODUCCIÓN | VIII |
| OBJETIVO GENERAL | X |
| OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | X |
| HIPÓTESIS..... | X |
| CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO | 1 |
| 1.1 GENERALIDADES DE LOS LODOS EN LAS PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA PAPELERA | 1 |
| 1.2 ASPECTOS RELEVANTES DE LAS ZEOLITAS..... | 2 |
| 1.2.1 Definición y estructura..... | 2 |
| 1.3 CLASIFICACIÓN DE LAS ZEOLITAS | 5 |
| 1.3.1 Aplicaciones..... | 6 |
| 1.3.2 Síntesis de zeolitas..... | 9 |
| 1.3.3 Influencia de las distintas variables durante la síntesis | 10 |
| 1.3.4 Las zeolitas sintéticas | 15 |
| CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 18 |
| 2.1 LOCALIZACIÓN DE PLANTAS PAPELERAS | 18 |
| 2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL | 19 |
| 2.2.1 Sustancias utilizadas..... | 19 |
| 2.2.2 Caracterización de los lodos | 19 |
| 2.2.3 Síntesis de zeolitas..... | 20 |
| 2.3 CARACTERIZACIÓN DEL LIXIVIADO ÁCIDO Y LAS MUESTRAS SINTETIZADAS..... | 22 |
| 2.3.1 Identificación de las fases minerales mediante Difracción de Rayos X (DRX)..... | 22 |
| 2.3.2 Análisis de contenido de aluminio por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)..... | 22 |
| 2.3.3 Identificación del producto sintetizado por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)..... | 22 |
| CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 23 |
| 3.1 LOCALIZACIÓN DE LAS PLANTAS PAPELERAS..... | 23 |



| | |
|---|----|
| 3.2 CARACTERIZACIÓN Y SÍNTESIS DE LOS LODOS | 26 |
| 3.2.1 Caracterización de los lodos | 26 |
| 3.2.2 Síntesis de zeolitas..... | 29 |
| CONCLUSIONES | 41 |
| RECOMENDACIONES..... | 42 |
| BIBLIOGRAFÍA | 43 |

Lista de figuras

| | | |
|-----------|---|----|
| Figura 1 | Unión de tetraedros en la estructura de una zeolita | 3 |
| Figura 2 | Tres zeolitas diferentes con el mismo poliedro estructural (cubo—octaedro) | 3 |
| Figura 3 | Canales bidireccionales en zeolitas (A) Y y (B) ZSM-5 | 4 |
| Figura 4 | Estructura en Y del cristal de zeolita - Mostrando Ventanas, Jaulas y Superjaulas | 8 |
| Figura 5 | Diagrama de flujo “Síntesis de zeolitas” | 21 |
| Figura 6 | Diagrama de flujo “Metodología experimental” | 22 |
| Figura 7 | Ubicación de las plantas papeleras en la ZMVM | 23 |
| Figura 8 | Difractograma de las muestras de lodos papeleros | 28 |
| Figura 9 | Difractograma de la muestra KCS llevada a calcinación | 30 |
| Figura 10 | Porcentaje de Al lixiviado | 31 |
| Figura 11 | Difractograma de las muestras A4, B4 y C4 | 35 |
| Figura 12 | Difractograma de las muestras A8, B8 y C8 | 36 |
| Figura 13 | Imagen tomada mediante MEB de KC | 38 |
| Figura 14 | Imagen tomada mediante MEB de A8 | 38 |
| Figura 15 | Imagen tomada mediante MEB de B8 | 39 |
| Figura 16 | Imágenes tomadas mediante MEB de a) C4 y b) C8 | 40 |



Lista de tablas

| | | |
|----------|--|----|
| Tabla 1 | Grupos de zeolitas con su fórmula química | 5 |
| Tabla 2 | Propiedades de las zeolitas aplicadas en la industria | 7 |
| Tabla 3 | Condiciones típicas para sintetizar algunas zeolitas | 11 |
| Tabla 4 | Productos zeolíticos sintetizados con NaOH o KOH | 11 |
| Tabla 5 | Síntesis de zeolitas a partir de diversos residuos | 16 |
| Tabla 6 | Ubicación de las Industrias Papeleras | 18 |
| Tabla 7 | Nomenclatura utilizada para cada muestra de lodo | 20 |
| Tabla 8 | Plantas papeleras presentes en la ZMVM | 24 |
| Tabla 9 | Composición de óxidos mayoritarios de las | 26 |
| Tabla 10 | Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 27 |
| Tabla 11 | Resultados del análisis de EAA para la muestra de KC | 31 |
| Tabla 12 | Cambio en la relación molar de SiO_2 y el Al_2O_3 | 32 |
| Tabla 13 | Condiciones para la síntesis de zeolitas en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, empleando NaAlO_2 , Na_2SiO_3 , NaOH y sílica coloidal | 32 |
| Tabla 14 | Relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de distintos residuos para la síntesis de zeolitas | 33 |
| Tabla 15 | Condiciones de síntesis y fases cristalinas obtenidas | 34 |



RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo principal sintetizar zeolitas a base de Si y Al a partir de los lodos procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs) de la industria papeleras ya que esta reportado que contienen dichos elementos en forma de minerales.

La metodología experimental empleada se dividió en tres partes: 1) identificar las industrias papeleras que operan en el D.F y área conurbada, 2) caracterización de los lodos papeleros y proceso de síntesis de zeolitas y 3) caracterización del producto sintetizado.

De las 37 industrias papeleras se consiguió el permiso solo en tres para poder hacer los muestreos necesarios.

Los lodos de las PTARs de las industrias papeleras se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) y fluorescencia de rayos X (FRX), los resultados de las industrias mostraron que solo una tenía la composición química adecuada para lograr sintetizar zeolitas tipo A y P, los lodos contenían un porcentaje adecuado de Si y Al en forma de caolinita con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1.877, lo que los hace adecuados para producir zeolitas.

El método de síntesis se dividió en tres partes: calcinación de la materia orgánica presente en los lodos a 550°C , lixiviación ácida del calcio con HCl 1, 2 y 3 M, y un tratamiento hidrotermal alcalino para sintetizar las zeolitas con NaOH a una concentración 3M a una temperatura de 90°C y tiempos de reacción de 4 y 8 horas.

La calcinación removió aproximadamente el 34 % de la materia orgánica presente.

El análisis con DRX mostró que la lixiviación ácida con concentraciones 2 y 3 M de HCl solubilizó gran parte de la calcita (CaCO_3) en la muestra. También se encontró por análisis de espectroscopia de absorción atómica (EAA) que las distintas concentraciones de HCl solubilizaron el Al lo que cambió la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ produciendo diferentes tipos de zeolitas.

La caracterización del producto sintetizado por análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) y de DRX mostraron que en la muestra tratada con una lixiviación molar de 1 M logra sintetizar la zeolita A, mientras que en la muestra con un tratamiento ácido 2 y 3 M de HCl producen las zeolitas tipo P y tipo NaP-CaP.



Finalmente se logran sintetizar los lodos provenientes de las PTARs de la industria papelera por el método hidrotérmico alcalino con NaOH produciendo diferentes zeolitas tales como la A y la P mediante un tratamiento previo para eliminar la materia orgánica y el Ca presentes.



INTRODUCCIÓN

Durante la manufactura de productos de papel, se generan una cantidad considerable de desechos los cuales necesitan un reúso apropiado, dentro de los cuales se encuentran los lodos provenientes de sus PTARs. Cerca de 3 millones de toneladas de lodo es descargado por año en Japón, y aproximadamente 8 y 2 millones de toneladas en Estados Unidos y el Reino Unido respectivamente (Barton y Seeker, 1991; Tebbutt, 1995). En la Zona Metropolitana del Valle de México existen 37 industrias de las cuales solo tres (Grupo Papelero Scribe, Smurfitkappa y Kimberley Clarck) producen alrededor de 58 mil toneladas al año de lodo.

El lodo está constituido en fibras orgánicas, materiales inorgánicos, y cerca de 60% de agua (Singh y Garg, 1999). Una alternativa para su manejo es incinerar los lodos, las cenizas resultantes son útiles en la industria cementera, agregados ligeros en la industria de la construcción, mejorador de suelos y otras aplicaciones minoritarias, pero la mayor parte es depositado en rellenos sanitarios (Kikuchi, 2001). La producción diaria y la limitada capacidad de rellenos sanitarios causan problemas sociales y ambientales ya que las características físico-químicas y mecánicas del lodo le imprimen un comportamiento variable al estar expuesto a condiciones ambientales, dado su proceso normal de descomposición; esta situación genera riesgos de inestabilidad cuando se le dispone sobre zonas de ladera y aun en rellenos no específicos para un solo material, por lo que es necesario disponerlo en rellenos controlados. Uno de los principales efectos de esta disposición en suelos es la afectación de las propiedades de los suelos y la contaminación de corrientes de aguas cercanas a causa de la lixiviación; sumado a lo expuesto, las grandes cantidades producidas diariamente hacen que sea considerado un residuo especial por lo que se requieren alternativas de uso y valorización diferentes a la disposición final en suelos (Quinchía, 2007). Una posible y efectiva alternativa es convertir el lodo en zeolita adsorbente para aplicaciones ambientales, ya que su composición tiene la cantidad de minerales con los aluminosilicatos necesarios para su síntesis (Mun y Ahn, 2001).

Las propiedades a destacar de las zeolitas para la mitigación de contaminantes es su característica de ser un material con capacidad de intercambio iónico, la cual es usada en la



eliminación de NH_4^+ de aguas de desecho y ablandamiento de aguas industriales y domésticas; su alta área superficial le da la propiedad de ser un buen adsorbente la cual se utiliza en la adsorción de gases y en la limpieza de derrames de petróleo; también puede ser utilizada como catalizador o soporte de catalizador útil en los procesos de craqueo catalítico y transformación de metanol en gasolina (Ishimoto, 2000; EPA, 1999).

Por esta razón la síntesis de zeolita a partir de lodo paplero es el objeto de estudio en este trabajo ya que es una buena alternativa para darle un reúso lo que contribuiría en mitigar la huella ambiental que ocasiona su acumulamiento y darle una aplicación ambiental para la trata de contaminantes.



OBJETIVO GENERAL

Estudiar la síntesis de zeolitas utilizando como materia prima lodos procedentes de las PTARs de las industrias papeleras.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Identificar las industrias papeleras que operan la Zona Metropolitana del Valle de México y seleccionar los mejores sitios para el muestreo de lodos.

Determinar, a partir de la caracterización fisicoquímica de los lodos generados de las PTARs de las industrias papeleras, el tipo de zeolita a sintetizar con estos residuos.

Obtener las condiciones de síntesis de zeolitas, a partir de los lodos generados en la elaboración de papel, que permitan obtener zeolita tipo A y P.

HIPÓTESIS

Los lodos generados en la elaboración de papel pueden ser utilizados, después de un tratamiento de calcinación-lixiviación ácida y tratamiento hidrotérmico alcalino, para la síntesis de zeolitas y que estas puedan ser utilizadas como adsorbentes de gases de efecto invernadero.



CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 GENERALIDADES DE LOS LODOS EN LAS PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

Características

Cada año la industria de la celulosa y papel genera varios millones de toneladas métricas secas de lodos, como subproducto de desecho, siendo los Estados Unidos el mayor generador. Se estima que la generación de este lodo aumente en los próximos 50 años entre un 48 y 86% sobre los valores actuales debido en mayor parte al crecimiento económico de la región del este de Asia (Mabee, 2001; Suriyanarayanan, 2010).

Este lodo al final del proceso se dispone mediante incineración, como acondicionador del suelo o depositado en rellenos sanitarios (Wong, 1995). Los lodos de papel pueden ser utilizados para mejorar las propiedades del suelo, ya que tiene un alto contenido de carbono, proporcionando efectos benéficos en los suelos que son deficientes en materia orgánica. Se ha estudiado el uso de las cenizas incineradas de lodos de papel como material de construcción (García, 2010). Se puede utilizar un máximo de 5% de lodos de residuos para ser utilizado como un aditivo del concreto. También se ha encontrado que este tipo de lodo pueden ser utilizados en la elaboración de cerámica porosa, zeolitas con altas propiedades de intercambio catiónico, pigmento de compuestos poliméricos, carbón activado, entre otros (Kameshina, 2007).

La naturaleza de los lodos generados por las industrias papeleras depende de la materia prima utilizada en las diferentes unidades de proceso (Suriyanarayanan, 2010). El lodo contiene una gran cantidad de compuestos principalmente fibras de celulosa ($[C_6H_{10}O_5]_n$) y materiales inorgánicos como la caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), anortita ($CaAl_2SiO_8$), gelenita ($Ca_2Al_2SiO_7$), talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), calcita ($CaCO_3$), componentes amorfos y cristalinos de $CaO(MgO)-Al_2O_3-SiO_2$ (Vinay, 2005).

La caolinita y la calcita, contenidos en los lodos generados en la elaboración de papel, se han utilizado para preparar materiales de intercambio iónico, sílice microporosa (Okada,

1998), compuestos mesoporosos de alúmina (Okada, 1995 y 1998), y mullita (Okada, 1998; Takei, 1999) a partir de caolinita. También se ha preparado KAlSiO_4 amorfo (Okada, 2000), $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ amorfo (Okada, 2003) y $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (Jh, 2004) mediante reacción de estado sólido de la caolinita con carbonatos. Estos materiales han sido evaluados para adsorber diferentes cationes. Estos compuestos presentaron capacidad de adsorción excelente y alta selectividad (valores no reportados) para metales pesados presentes en agua (Okada, 2003). El $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ amorfo mostró la capacidad de adsorción especialmente alta y la adsorción máxima de Ni^{2+} (7,57 mmol/g) (Jh, 2004).

Las propiedades de adsorción de metales pesados de los lodos de papel como se reciben han sido reportadas por Calace (2002, 2003) y Ballaglia (2003). Por ejemplo, Calace en 2002 informó que la capacidad de intercambio catiónico de los lodos de papel es cerca de 0.07 meq/g, y la capacidad de adsorción de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} y Ag^+ a pH 4 fueron de 6.26, 0.30, 0.18, 0.156 meq/g respectivamente. Sin embargo, la capacidad de adsorción de los metales pesados es baja, excepto para el Pb^{2+} . Por lo tanto, se considera que es necesario convertir estos compuestos en materiales más activos tales como las zeolitas.

1.2 ASPECTOS RELEVANTES DE LAS ZEOLITAS

1.2.1 Definición y estructura

Las zeolitas son minerales porosos de origen volcánico, constituidos de un andamiaje de tetraedros de silicio (SiO_4^{-4}) y aluminio (AlO_4^{-5}) hidratados, dispuestos ordenadamente y unidos por átomos de oxígeno, que son el esqueleto de su estructura cristalina. La unión entre dos tetraedros forman puentes de oxígeno no lineales con ángulos T-O-T, donde T es la especie tetraédrica, Si ó Al (Figura 1). Estos últimos varían entre 130 y 180°, dando lugar a diferentes estructuras zeolíticas con poros de diferentes formas, tamaños y dimensiones, que miden de 3 a 10 Å donde se introducen las moléculas de agua sin participar en la cohesión de la red (Andrade, 1991 y 2008).

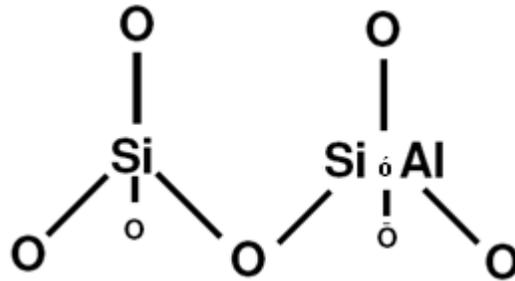


Figura 1. Unión de tetraedros en la estructura de una zeolita.

La presencia de tetraedros de aluminio da un lugar de exceso de carga negativa en la estructura, y a la formación de una red aniónica, ya que el aluminio es trivalente, mientras que el silicio es tetravalente. Debido a esto, existen cationes de compensación de carga en el interior de las zeolitas, que pueden ser monovalentes, divalentes o trivalentes. La carga total de los cationes de compensación es igual a la carga del número de átomos de aluminio en la red. Estos cationes no forman parte de la red, son móviles y generalmente es posible remplazarlos por otros mediante intercambio catiónico en una solución apropiada (Andrade, 1991 y 2008).

Las diferentes combinaciones de las unidades de construcción pueden dar numerosas estructuras zeolíticas. La Figura 2 muestra un ejemplo de tres zeolitas diferentes que tiene el mismo poliedro estructural (cubo—octaedro), pero probablemente la forma de las unidades de anillo más pequeña (India and Masahiro, 2001).

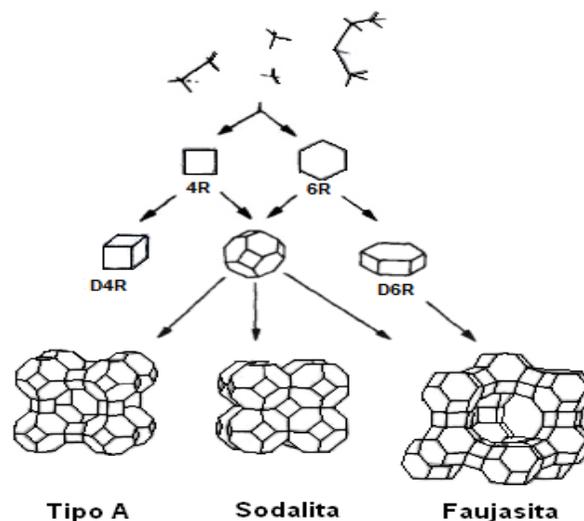


Figura 2. Tres zeolitas diferentes con el mismo poliedro estructural (cubo-octaedro).

Los diferentes arreglos espaciales de los tetraedros en la estructura de las zeolitas forman canales, o poros, y cavidades en el interior de las mismas, cuya naturaleza determina ciertas propiedades físicas y químicas características de las zeolitas deshidratadas (Figura 3), que se mencionarán más adelante.

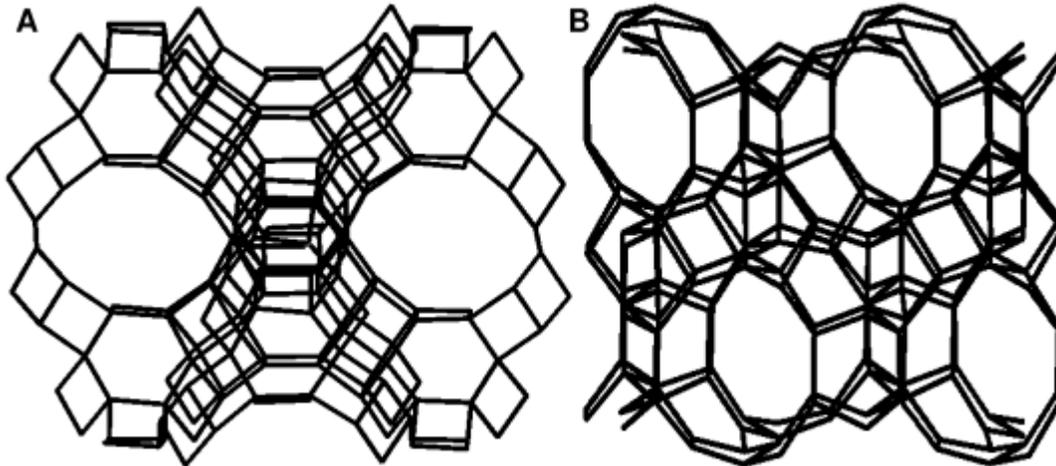
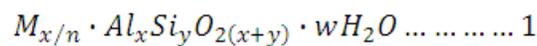


Figura 3. Canales bidireccionales en zeolitas (A) Y y (B) ZSM-5.

La fórmula general de una zeolita es:



Donde:

M es el catión de compensación, n es la valencia de este catión, x es el número de átomos de aluminio y y es el número de átomos de silicio. La proporción de silicio y aluminio, y/x se conoce como relación Si/Al (Bosch y Schifter, 1997).

El agua adsorbida puede ser eliminada mediante calentamiento, dejando así una estructura con cavidades en las que pueden ser adsorbidas diversas moléculas orgánicas e inorgánicas. Por lo anterior las zeolitas son consideradas tamices moleculares (Bosch y Schifter, 1997).

Existen alrededor de 40 especies de zeolitas minerales identificadas, con relaciones molares de Si/Al que van desde 1 hasta 5, dependiendo de la estructura, y al menos 130 especies sintéticas con diferente contenido de Al. El estudio de su estructura es de primordial

importancia ya que muchas de las propiedades de estos sólidos microporosos se relacionan con ella.

Las zeolitas se distinguen por tener las siguientes propiedades (Zeolitech, 2009):

- Adsorbente por su alto grado de hidratación.
- Excelente estabilidad en su estructura cristalina al deshidratarse.
- Su densidad es baja y conserva una gran cantidad de espacios vacíos al deshidratarse.
- Captador de alta capacidad, retiene partículas de hasta 4 micras.
- Gran capacidad de adsorción de gases y vapores.
- Posee propiedades catalíticas.
- Capacidad de intercambio de iones.

1.3 CLASIFICACIÓN DE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas pueden obtenerse de manera natural, ser modificadas o ser manufacturadas sintéticamente. En la Tabla 1 se muestran los grupos de zeolitas, con las denominaciones con las que se identifica.

Tabla 1. Grupos de zeolitas con su fórmula química (Bosch y Shifter, 2010).

| Zeolita | Fórmula química | Volumen de poro (cm ³ de agua/cm ³ de cristal) |
|--------------------------------|---|--|
| Grupo de las analcimas | | |
| Analcima | Na ₁₆ (Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆)16H ₂ O | 0.18 |
| Wairakita | Ca ₈ (Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆)16H ₂ O | 0.18 |
| Leucita | K ₁₆ (Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆) | 0.01 |
| Grupo de las natrolitas | | |
| Natrolita | Na ₁₆ (Al ₁₆ Si ₂₄ O ₈₀)16H ₂ O | 0.21 |
| Edingtonita | Ba ₂ (Al ₄ Si ₆ O ₂₀)6H ₂ O | 0.35 |
| Thomsonita | Na ₄ Ca _{2.5} (Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂)14H ₂ O | 0.32 |
| Grupo de las filipsitas | | |
| Filipsita | (K,Na) ₅ (Al ₅ Si ₁₁ O ₃₂)10H ₂ O | 0.30 |
| Garronita | NaCa _{2.5} (Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂)16H ₂ O | 0.41 |
| Gismondina | Ca ₄ (Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂)16H ₂ O | 0.47 |

Tabla 1. Grupos de zeolitas con su fórmula química (Bosch y Shifter, 2010). Continuación

| Grupo de las heulanditas | | |
|---------------------------------|---|------|
| Heulandita | $\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72})24\text{H}_2\text{O}$ | 0.35 |
| Clinoptilolita | $\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})24\text{H}_2\text{O}$ | 0.34 |
| Estilbita | $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72})32\text{H}_2\text{O}$ | 0.38 |
| Grupo de las modernitas | | |
| Modernita | $\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96})24\text{H}_2\text{O}$ | 0.26 |
| Ferrierita | $\text{Na}_{1.5}\text{Mg}(\text{Al}_{5.5}\text{Si}_{30.5}\text{O}_{72})18\text{H}_2\text{O}$ | 0.24 |
| Epistilbita | $\text{Ca}_3(\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48})16\text{H}_2\text{O}$ | 0.34 |
| Grupo de las chabasitas | | |
| Chabasita | $\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24})13\text{H}_2\text{O}$ | 0.48 |
| Heroinita | $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}, \text{K})_{4.5}(\text{Al}, \text{Si}_{27}\text{O}_{72})27\text{H}_2\text{O}$ | 0.36 |
| Zeolita L | $\text{K}_6\text{Na}_3(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72})21\text{H}_2\text{O}$ | 0.28 |
| Grupo de las faujasita | | |
| Faujasita (X,Y) | $\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11}(\text{Al}_{59}\text{Si}_{133}\text{O}_{384})26\text{H}_2\text{O}$ | 0.53 |
| Zeolita A | $\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48})27\text{H}_2\text{O}$ | 0.47 |
| Zeolita ZK-5 | $\text{Na}_{30}(\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192})98\text{H}_2\text{O}$ | 0.45 |
| Grupo de las laumontitas | | |
| Laumontita | $\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48})16\text{H}_2\text{O}$ | 0.35 |
| Yagawaralita | $\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{20}\text{O}_{56})16\text{H}_2\text{O}$ | 0.30 |
| Grupo de las pentasil | | |
| Zeolitan ZSM-5 | $\text{Na}_n(\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192})16\text{H}_2\text{O}$ | 0.32 |
| Zeolita ZSM-11 | $\text{Na}_n(\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192})16\text{H}_2\text{O}$ | 0.32 |

1.3.1 Aplicaciones

La Tabla 2 muestra algunos ejemplos de las propiedades de las zeolitas clasificándolos de acuerdo a las propiedades que les caracterizan. Como se puede observar las principales aplicación son:

Adsorbentes

La capacidad de adsorción de las zeolitas depende del volumen poroso y del diámetro de los poros, esto permite que sean utilizadas como adsorbentes en procesos de purificación y en procesos de separación. El acceso al interior de los cristales de zeolita está controlado por ventanas enmarcadas de oxígenos cuyas dimensiones dependen de la estructura de la

zeolita (Figura 4). La mayoría de los sitios activos (o sea las configuraciones de átomos susceptibles de favorecer la reacción deseada) están presentes en los poros o cavidades que, a su vez, son de tamaño molecular (Bosch y Shifter, 2010).

Tabla 2. Propiedades de las zeolitas aplicadas en la industria.

| Propiedad | Aplicación en la industria |
|--|---|
| Adsorción | <ul style="list-style-type: none">• Adsorción y desorción del agua• Limpieza en derrames de petróleo• Adsorción de gases |
| Purificación | <ul style="list-style-type: none">• Endulzamiento de gases (remoción de azufre del gas natural)• Anticontaminantes ambientales (adsorción de NO_x y SO_x provenientes de la combustión de las gasolinas)• Purificación de gases industriales (adsorción de CO_2 y agua) |
| Intercambio Iónico | <ul style="list-style-type: none">• Ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Ca^{+2} y Mg^{+2})• Eliminación de iones NH_4^+ de aguas de desecho |
| Separación | <ul style="list-style-type: none">• Parafinas lineales ramificadas• Xileno• Olefinas |
| Catalizadores y soportes de catalizadores | <ul style="list-style-type: none">• Craqueo catalítico• Hidrocraqueo• Hidroisomerización• Transformación de metanol en gasolina• Alquilación• Isomerización de aromáticos C8• Polimerización• Síntesis orgánica• Química inorgánica |

Esta propiedad ha sido aprovechada principalmente por la industria de refinación del petróleo. Debido a la estructura microporosa de las zeolitas resulta fácil evidenciar su comportamiento como adsorbentes y como tamices molecular. A diferencia de estas propiedades, el uso de zeolitas como catalizadores es más complicado de explicar. Este se debe básicamente a que algunas de ellas presentan, en su forma protonada, acidez de Lewis y de Bronsted. A pesar de que el comportamiento de los sitios ácidos ha sido tema de estudio durante varias décadas, este continúa siendo el interés primordial del estudio de las

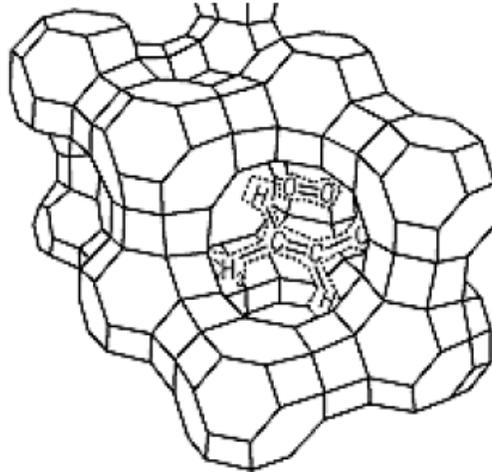


Figura 4. Estructura en Y del Cristal de Zeolita - Mostrando Ventanas, Jaulas, y Superjaulas.

zeolitas. Por ejemplo, se ha sugerido la interacción entre sitios ácidos de Bronsted y sitios ácidos de Lewis, mediante una reacción probable de condensación entre ambos. Existe también evidencia experimental y teórica de la probable intervención del agua en la activación y desactivación de los sitios ácidos (EPA, 1999).

Otra zeolita denominada Chabazita, ha sido utilizada como un tamiz molecular para remover dióxido de azufre de los gases de escape. Los óxidos de azufre también son producto del procesamiento de algunos minerales. Los óxidos de azufre son constituyentes de la lluvia ácida. La reducción de tales emisiones podría tener un efecto profundamente beneficioso sobre el medio ambiente (EPA, 1999).

Intercambiadores iónicos

Las zeolitas A y X son muy ricas en aluminio, el cual introduce una descompensación de cargas electrónicas, misma que se tiene que compensar con un catión. Por lo tanto, son usadas como intercambiadores iónicos para disminuir la dureza de aguas domésticas e industriales y para la purificación de aguas de desecho. Esta capacidad de intercambio en los últimos tiempos se ha aprovechado para utilizar ciertas zeolitas como soporte de fertilizantes, drogas medicinales y desechos radioactivos (EPA, 1999).

En el tratamiento de desechos radiactivos, la zeolita se utiliza para remover el cesio y el estroncio radiactivos de las aguas residuales. Como la zeolita es impermeable hasta a niveles altos de radiación, se utiliza para intercambiar y atrapar estos iones. Es capaz de



remover estroncio radiactivo a una concentración de 1 microgramo por litro mientras el sodio esté presente a 150.000 veces esta concentración. En esta aplicación la zeolita está en forma de polvo o del tamaño de granos de arena, la cual es entonces agregada al concreto como relleno. El concreto a su vez se deposita en tambores para su disposición. Se considera que este método de disposición es impermeable a la lixiviación de agua salada, y por tanto se pueden disponer los desechos radiactivos en un confinamiento o en el fondo del océano (EPA, 1999).

Catalizadores o soporte de catalizadores.

Numerosos procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina utilizan catalizadores a base de zeolitas. El remplazo de catalizadores convencionales por zeolitas en numerosos procesos es debido a mejoras en la actividad y selectividad. Estas mejoras están relacionadas con una mayor acidez y con estructuras cristalinas que, por el tamaño de sus poros ejercen una selectividad geométrica o de forma, tanto a los reactivos y productos como a los estados intermedios (EPA, 1999).

Los motores diesel tienen un problema enteramente diferente. Emiten óxidos de nitrógeno (NOx) los cuales pueden ser reducidos catalíticamente a nitrógeno y oxígeno (como en el aire limpio) por medio de una zeolita con intercambio de cerio que utiliza urea o amoníaco como agente reductor (EPA, 1999).

Investigadores de la Universidad de la West Indies están investigando utilizar la zeolita para producir gasolina a partir de etanol. Nueva Zelanda ya utiliza la zeolita como catalizadora para producir un gran porcentaje de su combustible para autos a partir de metanol, debido a que no cuenta con reservas de petróleo (EPA, 1999).

1.3.2 Síntesis de zeolitas

La síntesis de zeolitas se inició en el año de 1940 cuando Milton y Barrer comenzaron los estudios sobre síntesis de zeolitas y la búsqueda de nuevos enfoques para la separación y purificación del aire. En esa misma década Milton desarrolló el método que involucra un proceso de cristalización hidrotérmica de un gel de aluminosilicato en medio alcalino reactivo a bajas presiones y temperaturas. Para 1960 este método fue mejorado por la adición de

caciones cuaternarios de amonio y el aumento de la temperatura de síntesis a más de 100°C. En esos experimentos se utilizaron temperaturas entre 125-200°C., a pH básico entre 10-14 (Mauricio, 2010).

Desde entonces las zeolitas sintéticas tomaron un auge inusitado, hasta el punto de que hoy en día se conocen diferentes patentes relacionadas con la síntesis de estos materiales. Sin embargo, la preparación de zeolitas sintéticas a partir de fuentes químicas ricas en sílice y alúmina es costosa, lo cual podría remediarse con el uso de minerales arcillosos, tales como la caolinita, y subproductos industriales (Rios, 2005).

Varios métodos se han reportado para la síntesis de zeolitas, siendo el método hidrotermal el más utilizado. La síntesis por el método hidrotermal es un proceso de reacción-cristalización multifase, comúnmente envolviendo al menos una fase líquida y otras dos fases sólidas: una amorfa y otra cristalina. El término *hidrotermal* es usado en muchos sentidos e incluye la cristalización de la zeolita desde un sistema acuoso que contiene los componentes químicos necesarios, a una cierta temperatura y pH. Las zeolitas son fases metaestables, y un ligero cambio en las condiciones del sistema puede traer un cambio en el producto deseado por la co-cristalización de otras fases con una composición similar pero con propiedades completamente diferentes, por ejemplo la zeolita A y zeolita X (Loiola, 2010).

1.3.3 Influencia de las distintas variables durante la síntesis

La naturaleza de la zeolita obtenida queda determinada por las condiciones de síntesis: concentración de los reactivos, el pH, el tiempo, la temperatura y la concentración de los promotores que se introduzcan. Muchas de las fases formadas no son fases en equilibrio, son metaestables, que con el tiempo se convierten en otras fases más estables, así se trate de zeolitas o minerales (Byrappa, 2001). Breck (1974) y Tomlinson (1998), reportaron en términos generales, que la composición química del sistema define el tipo de zeolita que se puede producir, bajo determinadas condiciones de procesamiento.

Se ha divulgado en los trabajos de Breck (1974), y desarrollados extensamente por los trabajos Kikuchi (1990), que la conversión de la arcilla a la zeolita y sus estructuras dependen de la cristalinidad inicial de la arcilla, y que la síntesis de zeolitas es altamente

susceptible a las condiciones químicas del proceso principalmente por: la proporción, tipo y naturaleza de los materiales reactivos iniciales, tales como sólidos amorfos o geles; concentración necesaria de los reactivos promotores que se introduzcan, ya que requieren de un alto grado de sobresaturación de los componentes del sistema (gel y líquido sobrenadante) y concentración del álcali, pH, introducido en la forma de hidróxido metálico alcalino para proporcionar el agente mineralizador; la temperatura, el tiempo y tratamiento de reacción tanto de pre-cristalización o envejecido (formación del gel), como de cristalización son determinantes en la formación de la nueva fase. La temperatura de cristalización proporciona la energía necesaria para la formación de los núcleos a partir del gel.

La relación de proporcionalidad molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, también es determinante en la producción de la zeolita, estableciendo así el cociente de proporción molar Si/Al presente en la estructura cristalina de la zeolita, y por consiguiente en el tipo de zeolita obtenida, aspectos reportados por Kikuchi (1990) y Weitkamp y Puppe (1999).

La zeolita resultante se debe separar en el momento apropiado y lavar cuidadosamente hasta eliminar de la estructura porosa los productos que no hayan reaccionado. En la Tabla 3 se muestran las condiciones típicas para sintetizar algunas zeolitas que se pueden sintetizar a partir de metacaolín.

Tabla 3. Condiciones típicas para sintetizar algunas zeolitas (Barrer, 1982)

| Zeolita | Composición de la mezcla reactiva | | | | Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | Temperatura de síntesis, ° C | Tiempo de síntesis, hr | Composición de la zeolita | | |
|-----------|-----------------------------------|-------------------------|----------------|----------------------|---|------------------------------|------------------------|---------------------------|-------------------------|----------------|
| | Na_2O | Al_2O_3 | SiO_2 | H_2O | | | | Na_2O | Al_2O_3 | SiO_2 |
| A | 2 | 1 | 2 | 3.5 | 3.5 | 20-175 | 14 días - 2.5 h | 1 | 2 | 2 |
| Pc | 2 | 1 | 3.8 | 94 | 3.8 | 60-150 | 72 h | 1 | 1 | 3.2 |
| Pt | 6 | 1 | 8 | A | 8 | 60-250 | 72 h | 1 | 1 | 3.5 |
| X | 3.6 | 1 | 3 | 144 | 3 | 20-120 | 7 h | 1 | 1 | 2-3 |
| Y | 8 | 1 | 20 | 320 | 20 | 20-175 | 7 h | 1 | 1 | 3-6 |

La selección de la solución (NaOH o KOH), influye directamente en el tipo de zeolitas sintetizadas, debido a que la presencia de los iones Na^+ o K^+ define el tipo de zeolita obtenida. Se pueden elaborar zeolitas por medio de controlar la proporción de silicio aluminio, “dealuminizando” la zeolita. Los diferentes tipos de zeolita tienen ventanas de 0.3 a 3.0 nanómetros (3 a 30 Angstroms), pero cualquier tipo específico tiene su propio tamaño de

ventananominal. Un cambio en la relación Si/Al puede afectar el tamaño de ventana. Un intercambio de iones puede también afectar el tamaño de la ventana (Yusof, 2010). Las principales zeolitas obtenidas en los experimentos utilizando estos dos activantes se muestran la tabla 4 (India y Masahiro, 2001).

Tabla 4. Productos zeolíticos sintetizados con NaOH o KOH

| Producto zeolítico | Fórmula |
|-------------------------------|--|
| Zeolita NaP1 | $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ |
| Herschelita | $\text{NaAlSi}_2\text{O}_{6.3}\text{H}_2\text{O}$ |
| Phillipsita/Zeolita KM | $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| K-chabazita | $\text{K}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ |
| Linde F | $\text{KAlSiO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ |
| Perlialita | $\text{KNaCaAl}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ |
| Analcima | $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ |
| Nefelina | $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| Hidroxi-sodalita | $\text{Na}_{1.08}\text{Al}_2\text{Si}_{1.68}\text{O}_{7.44} \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ |
| Hidroxi-cancrita | $\text{Na}_{14}\text{Al}_{12}\text{Si}_{13}\text{O}_5 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ |
| Kalsilita | KAlSiO_4 |
| Tobermorita | $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16.4}\text{H}_2\text{O}$ |

Composición Molar

La composición química de un hidrogel sintetizado se expresa generalmente en términos de una fórmula de óxido, SiO_2 (P_2O_5), Al_2O_3 , bMxO , cNyO , dR , y eH_2O , en la que M y N representan los iones metálicos (alcalinos) y R para modelos orgánicos. La cantidad relativa de Si, P, Al, M, N, y R, es uno de los factores claves que determinan el resultado de la cristalización (India y Masahiro, 2001).

Junto a la naturaleza del modelo utilizado (cationes orgánicos e inorgánicos), las proporciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MxO}(\text{NyO})/\text{SiO}_2$, $\text{MxO}(\text{NyO})/\text{P}_2\text{O}_5$, R/SiO_2 , $\text{R}/\text{P}_2\text{O}_5$, y $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ o $\text{H}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$, pueden intervenir en la zeolitización. Tal variación influye muy directamente en la cinética de nucleación y cristalización, la naturaleza del material de cristalización, la red de contenido y distribución de Al, el tamaño de cristal y morfología. Por ejemplo, la síntesis de una alta cantidad de sílice requiere la adición de moléculas orgánicas dentro de la mezcla de reacción, una excepción es ZSM-5 la cual puede ser sintetizada sin el uso de reactivos orgánicos en un limitado rango de concentraciones de Na^+ y Al^{3+} y las temperaturas de reacción son normalmente mayores ($\sim 100\text{--}200^\circ\text{C}$) a las que usan para la



cristalización de zeolitas ricas en aluminio. Similarmente, en el caso de las zeolitas ricas en aluminio, como la A, X, P, sodalita, cabazita (CHA), y edingtonita (EDI), los cationes metálicos alcalinos en la síntesis de zeolitas actúan como la fuente de iones hidróxilo los cuales tiene un rol limitado como director de la estructura (India y Masahiro, 2001).

Envejecimiento del gel acuoso

Después de la preparación del gel acuoso precursor, usando proporciones deseadas de los materiales iniciales, es guardado por un cierto periodo de tiempo por debajo de la temperatura de cristalización. Uno de los importantes pasos que ocurren durante el periodo de envejecimiento es la (parcial) disolución o depolimerización de la solución de sílice, la cual es promovida por las condiciones alcalinas para la síntesis de zeolitas (India y Masahiro, 2001).

El gel amorfo es formado a temperatura ambiente, homogeneizado, y dejado reposar por un periodo de tiempo a temperatura ambiente. La subsecuente cristalización a elevadas temperaturas después del envejecimiento procede más rápidamente que en el caso que no se dejara reposar. Muchos autores han señalado que los núcleos germinales formados en el gel (o la solución) durante el envejecimiento del gel crecen a tamaños observables sobre la síntesis posterior a alta temperatura. Zhdanov y Samulevich (1980) reportaron que el reposo del gel de la zeolita Na-A por arriba de 3 días resulta en una conversión más rápida sobre el calentamiento y en cristales finales más pequeños. Ellos concluyeron que la formación de núcleos ocurre durante el envejecimiento y después el crecimiento observable de tamaño durante el calentamiento. Subotic y Bronic (1986) reportaron valores experimentales de porcentaje de cristalinidad en función del tiempo de síntesis de una zeolita a 80°C, por lo cual algunas soluciones gel/agua se han dejado a 25°C hasta 17 días antes de la cristalización. Sobre el calentamiento de las soluciones reposadas, las reposadas por más tiempo mostraron una cristalización más rápido después de un periodo corto de inducción (India y Masahiro, 2001).

Agua en la síntesis de zeolita

La versatilidad de la química hidrotermal le debe mucho al papel de mineralización del agua. Los factores que promueven la reactividad de los magmas acuosos incluyen (India y Masahiro, 2001):

1. La estabilización de la cavidad porosa como las zeolitas, actuando como relleno del espacio.
2. A través de su presencia, especialmente a altas presiones, la adsorción química en materiales silíceos, Si-O-Si y Al-O-Si, hidroliza las cadenas y las forma de nuevo. La reactividad química es mayor y la viscosidad del magma disminuye. También puede modificar la temperatura de equilibrio de las fases.
3. El agua es un buen solvente, una propiedad que asiste a la desintegración de los componentes sólidos de una mezcla y facilita su transporte y mezcla.

Temperatura y tiempo

La temperatura y el tiempo tienen una gran influencia en el proceso de formación de la zeolita, que se producen sobre una gama considerable de temperaturas. Un aumento de la temperatura aumentará tanto la tasa de nucleación y la tasa de crecimiento lineal, por lo tanto, la cristalinidad de las muestras normalmente aumenta con la temperatura. En cuanto a tiempo se refiere, la síntesis de zeolitas se rige por la ocurrencia de transformaciones de fases sucesivas (regla de Ostwald de transformación de fases sucesivas) (India y Masahiro, 2001).

La temperatura, sin embargo, puede influir en el tipo de producto que tiene que ser cristalizado. Un aumento de la temperatura conduce a la cristalización de productos más densos como la fracción de agua en fase líquida se reducirá, ya que tiene que estabilizar los productos porosos (India y Masahiro, 2001).

Alcalinidad

La alcalinidad de los medios desempeña un papel vital en el crecimiento de cristales, la síntesis de materiales y preparación, y la elaboración, en su conjunto. Influye en la sobresaturación, la cinética, la morfología, la forma, el tamaño y la cristalinidad de las partículas o materiales como el OH⁻ que son los aniones que desempeñan el papel crucial de

agente de mineralización. El pH es influenciado por los reactivos sus concentraciones/proporciones, seguido por la temperatura y el tiempo. Además, con la introducción de materia orgánica, el pH cambiará rápidamente en el sistema, por lo tanto, el pH es el parámetro clave para determinar la velocidad de cristalización. Un aumento de la concentración de OH⁻ por lo general logra un crecimiento acelerado de los cristales y una disminución del periodo de adaptación antes de que los núcleos viables sean formados (India y Masahiro, 2001).

En la síntesis de zeolitas, el pH de la solución alcalina suele estar entre 8 y 12. La principal función del pH es llevar a los óxidos de Si y Al o hidróxilos en la solución a un ritmo adecuado. Es bien sabido que el OH⁻ es un poderoso mineralizador. El agua aumenta mucho el coeficiente de expansión bajo condiciones hidrotermales. Las mediciones de PVT para agua y otros solventes son bastante raros. Los datos de PVT para agua hasta 1000°C y 10 kbar son conocidos con precisión suficiente con un 1% de error (Yoshimura, 2001).

1.3.4 Las zeolitas sintéticas

Actualmente las zeolitas sintéticas se utilizan comercialmente en mayor proporción que las zeolitas naturales debido a la mayor pureza de los productos cristalinos y a la uniformidad de los tamaños de partícula (Henmi, 1989; Ishimoto y Yasuda, 1997). Sin embargo, presentan la desventaja en cuanto a su preparación de zeolitas sintéticas a partir de fuentes químicas ricas en sílice y alúmina que es costosa. Para disminuir los costos en la preparación de las zeolitas se han utilizados materiales de reúso, como cenizas volantes, cenizas de cáscara de arroz, lodos y sedimentos, residuos mineros, entre otros (Rios, 2006). Estos residuos tienen la característica de contener un porcentaje significativo de silicio y aluminio. En la Tabla 5 se muestran algunos estudios en los cuales se ha realizado la síntesis de zeolitas a partir de residuos.

Las cenizas volantes son materiales inorgánicos producidos durante los procesos de combustión y gasificación de carbón, constituidas por partículas esféricas (compuestas principalmente de SiO₂ y Al₂O₃), junto con cuarzo y mullita. El mejor resultado

de síntesis de zeolita tipo Gismondina a partir de cenizas volantes ha sido obtenido a escala

Tabla 5. Síntesis de zeolitas a partir de diversos residuos.

| Residuo | Proceso | Condiciones del proceso | Zeolita | Autor |
|-------------------------|-------------------------|--|---|-------------------------|
| Lodo de papelera | Hidrotermal Alcalino | Concentración NaOH 3M, T:90°C t: 24h | Gelenita, Anortita, Quartz, Na-P1 | Wajima, 2004 |
| Cenizas volantes | Hidrotermal Alcalino | Tc: 600°C, t: 2 h | Na-P1 (GIS) | Rios y Williams, 2006 |
| Clinker natural | Hidrotermal Alcalino | | Filipsita (PHI) | Rios y Williams, 2006 |
| Cenizas volantes | Fusión | T: 550°C, t: 1 h, Relación NaOH/Ceniza:1 a 2 | X | Molina, 2003 |
| Cenizas volantes | Hidrotermal Alcalino | T: 550°C, t: 1 h, Relación NaOH/Ceniza:1 a 2 | X,A y M | Molina, 2003 |
| Cenizas volantes | Hidrotermal Alcalino | T: 30 °C, Relación g ceniza/mL solución: 0.05, t: 100 días | Faujasita (FAU)y sodalita | Groos, 2007 |
| Cenizas volantes | Hidrotermal Alcalino | T:300 a 700 °C, t: 24 h, | Quartz, mullita, calcita, sodalita, Gismondina, FAU | Derkowski, 2005 |
| Caolín | Hidrotermal Alcalino | T:700 °C, 48 h | X, A | Deepak y Akolekar, 1997 |
| Caolín | Activación ácida | T: 90 °C t: 6 a 24 h | Metacaolín | Belver, 2004 |
| Rocas Volcánicas | Hidrotermal | T: 80 °C, t: 5 a 18 h | Na-X, hidroxisodalita | Takaaki, 2004 |

de laboratorio, extrapolándose a escala de planta piloto para producir 2.7 toneladas de un material zeolítico del tipo Na-P1 en 8 h (en la fábrica de Clariant S.A., Castellbisbal, Barcelona) (e.g., Querol et al., 2001). Anderson y Jackson (1983); Stoch et al. (1986) y Queralt et al. (1997), entre otros, han demostrado la capacidad de las cenizas volantes para mezclarse con las arcillas, para que luego de su extensión y secado se obtengan materiales cerámicos que puedan competir en el mercado en calidad y precio.

La adición de cenizas volantes a las arcillas no altera de forma especial su composición química, pero si su composición mineral y granulometría, lo cual se traduce en el incremento de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que favorece la síntesis de materiales zeolíticos (Bartolome, 1997).

El caolín es un material arcilloso constituido mayoritariamente por caolinita, la cual es un aluminosilicato laminar del tipo 1:1 ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), donde una capa tetraédrica de silica se encuentra unida a una capa octaédrica de alúmina formando láminas que se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno. Las aplicaciones del caolín abarcan un amplio abanico,



desde la industria de la cerámica hasta la catálisis heterogénea. Éstas se encuentran controladas por diversos factores incluyendo el origen geológico del material de partida, su composición mineralógica y sus propiedades químicas y ópticas color, brillo, tamaño de partícula, etc.(Bartolome, 1997).

La activación ácida es un método empleado para mejorar las propiedades superficiales de las arcillas. Consiste en tratar la arcilla con disoluciones de ácidos inorgánicos capaces de modificar su composición y su estructura, cuyo resultado depende de las variables del tratamiento y del material de partida. En cuanto a la activación básica, puede ser definida como el tratamiento del material arcilloso con disoluciones alcalinas. Estos métodos son utilizados, sobre arcillas, se han encontrado trabajos que describen la síntesis de zeolitas mediante tratamientos del caolín con disoluciones alcalinas de hidróxidos metálicos a una temperatura conveniente (Breck, 1990).

Los lodos de las papeleras contienen minerales ricos en Si y Al en forma de caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), anortita ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$), gelenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), los cuales han sido tratados en su mayoría por un método hidrotermal. Las zeolitas obtenidas con este tipo de material son las zeolitas X, P, A, hidroxisodalita, gelenita y anortita, lo que hace que el método hidrotermal sea una forma sencilla de sintetizar zeolitas a escala de laboratorio.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La parte experimental se dividió en 3 partes. La primera parte consistió en hacer una investigación sobre la identificación y localización de las empresas papeleras del D.F. y área conurbada. La segunda trata del desarrollo experimental, la cual se dividió en la caracterización de los lodos papeleros y la síntesis de zeolitas. Y finalmente en la tercera parte se muestran las técnicas físicas y fisicoquímicas con las cuales se caracterizó el lixiviado ácido y el producto sintetizado.

2.1 LOCALIZACIÓN DE PLANTAS PAPELERAS

Las plantas papeleras se buscaron en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) su localización se hizo principalmente mediante la página de internet de la Cámara del Papel (<http://www.camaradelpapel.com.mx/asociados/asociados.htm>), de páginas de internet donde venia información general sobre las papeleras (<http://www.empremexico.com/fabricacion-de-papel-341021-distrito-federal>; <http://www.solunet-infomex.com/>) y de las páginas principales de algunas de las empresas (<http://www.sonoco.com/locations.aspx>; <http://www.grupogondi.com/compania.php#star>).

El muestreo se realizó en las industrias papeleras que se enlistan en la tabla 6, ya que las zeolitas obtenidas en este trabajo se probarán para su posible aplicación en una investigación posterior como adsorbentes de gases de efecto invernadero de las industrias en la ZMVM.

Tabla 6. Ubicación de las Industrias Papeleras

| Empresa | Abreviación | Ubicación |
|------------------------------|--------------------|---------------------------|
| Grupo Mairo | GM | Los Reyes, Edo. de México |
| Kimberley Clark | KC | Ecatepec, Edo. de México |
| Grupo Papelero Scribe | GPS | Naucalpan, Edo. de México |

Después de identificar y obtener permisos el lodo se obtuvo de las PTARs de distintas industrias del papel y el cartón. La planta Grupo Mairo (GM) fabrica cajas de cartón no blanqueado, la planta Kimberley Clarck (KC) fabrica papel reciclado a partir de revistas y la planta Grupo Papelero Scribe GPS fabrica papel para toallas, papel sanitario, pañuelos desechables, entre otros. Los componentes mayoritarios para la fabricación de estos productos es calcita (CaCO_3), caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) y óxido de titanio (TiO_2), los cuales se utilizan como pigmento blanco (Twede, 2005) y celulosa virgen en el caso de GPS. La Tabla 6 muestra la ubicación de las plantas.

2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.2.1 Sustancias utilizadas

Para la síntesis de las zeolitas se utilizó NaOH granular grado analítico, con la cual se preparó una solución 3M.

Se utilizó HCl marca J. T. Baker al 36.5-38.0%, para preparar tres disoluciones: 1, 2 y 3M.

Agua destilada.

2.2.2 Caracterización de los lodos

Para la caracterización de los lodos papeleros se utilizaron dos técnicas físicas que son la fluorescencia de rayos X y la difracción de rayos X, las cuales nos dan información sobre la composición másica de las muestras y las fases presentes en la muestra, esto para conocer si las muestras contienen Si, Al, Ca y otras impurezas que afecten la síntesis.

Identificación de la cantidad de óxidos por Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Las muestras de lodos se caracterizaron para conocer los óxidos mayoritarios mediante la técnica FRX, estas muestras fueron tratadas de la siguiente manera:

1. La muestra se secó a 100°C por 24 horas, y se etiquetó con el nombre S.
2. La muestra se calcinó a 550°C por 3 horas, a estas muestras se les nombró C (Tabla 7).

Tabla 7. Nomenclatura utilizada para cada muestra de lodo

| Muestra | Método de tratamiento | |
|------------|-----------------------|---------------|
| | Secado (S) | Calcinado (C) |
| GM | GMS | GMC |
| KC | KCS | KCC |
| GPS | GPSS | GPSC |

El análisis se realizó con un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X SRS3000 en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM. El método utilizado fue el siguiente:

1. Se preparó un perla preparada con una mezcla 67:33 de tetraborato de litio/metaborato de litio
2. Se le realizó un análisis cuantitativo con el programa analítico USAIM07.

Identificación de las fases minerales mediante Difracción de Rayos X (DRX).

El lodo proveniente de la PTARs de las industrias papeleras fue tratado del mismo modo que con la técnica de FRX para conocer las fases cristalinas presentes en la muestra a esas condiciones con la técnica de difracción de rayos X.

Para el análisis se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance de geometría Bragg Brentano, configuración θ - θ , radiación Cu K α y un detector Lynxeye Bruker (de bandas de silicio) ubicado en el departamento de refinamiento de estructuras cristalinas del Instituto de Física de la UNAM. El difractómetro se encontraba a temperatura ambiente, en atmosfera de aire y presión atmosférica. La intensidad de difracción está en función del ángulo 2θ que es medido entre 10 - 50° . Los datos se colectaron en 60 minutos en un intervalo de 2θ 10 - 50° con tamaño de paso 0.02° y la identificación de fase se realizó utilizando la base de datos cristalográfica Archivos de Difracción de Polvos (Powder Diffraction File) (PDF-2) del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICCD, International Center for Diffraction Data).

2.2.3 Síntesis de zeolitas

El proceso de síntesis de zeolitas se realizó por triplicado, con el fin de obtener resultados más confiables.

Calcinación

Las muestras KC, GM y GPS fueron calcinadas por 3 horas a 550°C adaptando el procedimiento propuesto por la NMX-AA-034-SCFI-2001 Análisis del agua – Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de prueba.

Lixiviación ácida

Se colocaron 25 g de muestra calcinada en tres matraces de plástico de 500 mL con un volumen de 250 mL de HCl a distintas concentraciones, 1, 2 y 3 M, con agitación a temperatura ambiente por 24 horas.

Las muestras fueron filtradas a vacío en matraces kitazato, lavadas con agua y secadas en un horno a 100°C por 1 hora. Después se molieron las muestras en un mortero.

Método hidrotermal alcalino

Se pesaron 5 g de la muestra molida en tres matraces de plástico de 250 mL junto con 25 mL de NaOH 3 M con agitación, la temperatura se mantuvo a 90°C, por tiempos de 4 y 8 horas.

Al finalizar la reacción, se filtró la mezcla para separar el sólido del líquido y se enjuagó con 1 L de agua destilada a una temperatura de 80°C aproximadamente para remover los remanentes de NaOH. Después, el sólido se colocó en una cápsula de porcelana y se sometió a secado a 100°C durante 1 hora. A continuación se procedió a su caracterización.

En la Figura 5 se muestra el diagrama de flujo de la síntesis de zeolitas.



Figura 5. Diagrama de flujo “Síntesis de zeolitas”.*THA. Tratamiento Hidrotermal Alcalino

2.3 CARACTERIZACIÓN DEL LIXIVIADO ÁCIDO Y LAS MUESTRAS SINTETIZADAS

2.3.1 Identificación de las fases minerales mediante Difracción de Rayos X (DRX)

Las muestras sintetizadas por el método hidrotermal fueron analizadas de la misma forma que los lodos provenientes de las PTARs.

2.3.2 Análisis de contenido de aluminio por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)

Se realizó un análisis de Espectroscopía de Absorción Atómica al aluminio disuelto del lixiviado ácido. El procedimiento se desarrolló con un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer Analyst 700 en el laboratorio de Ingeniería Ambiental del conjunto E de la Facultad de Química. El método se basó en la NMX-AA-51-SCFI-2001. Análisis de agua- Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.

2.3.3 Identificación del producto sintetizado por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Se identificó cada muestra obtenida después de la síntesis y la muestra KCS y KCC con la técnica SEM. La identificación se llevó a cabo en el edificio de mecánica del anexo de Ingeniería de la UNAM con un microscopio electrónico de barrido Phillips.

En la Figura 6 se muestra el diagrama de flujo de toda la metodología experimental.



Figura 6. Diagrama de flujo “Metodología experimental”.

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 LOCALIZACIÓN DE LAS PLANTAS PAPELERAS

Se localizaron un total de 37 plantas papeleras ubicadas en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), en la Figura 7 se muestra su localización de acuerdo a la colonia o municipio pertenecientes y en la Tabla 8 se muestran los nombres de las empresas papeleras.

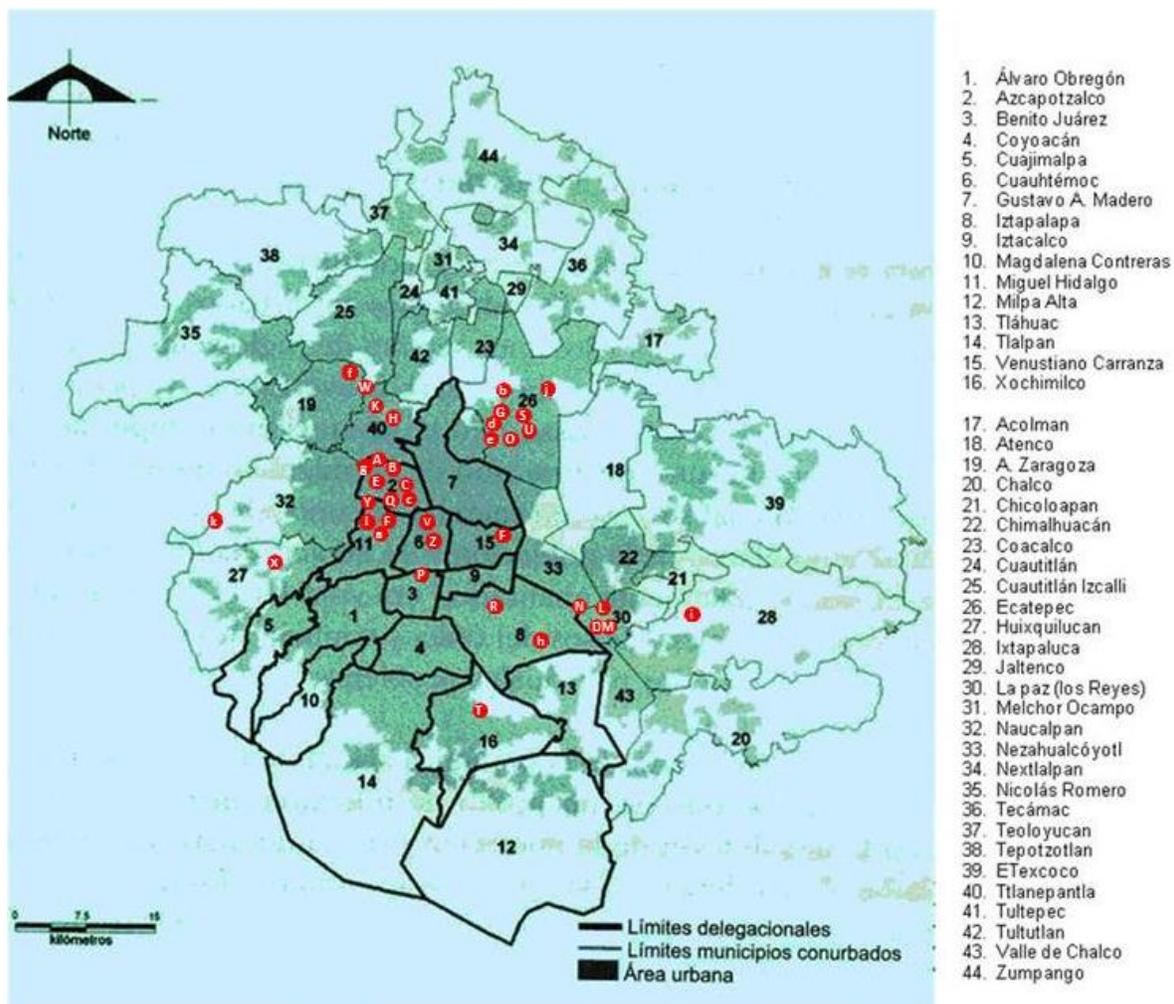


Figura 7. Ubicación de las plantas papeleras en la ZMVM.

Tabla 8. Plantas papeleras presentes en la ZMVM

| CLAVE | NOMBRE | ESTADO | CLAVE | NOMBRE | ESTADO |
|-------|--|--------------------------------------|-------|---|---------------------------------------|
| A | BOLSAS Y PAPELES MORYSAN, S.A. DE C.V. | Azcapotzalco, DF. | T | IXSA INDUSTRIAL, S.A. DE C.V. | Xochimilco, DF. |
| B | CARTO TEX S.A. DE C.V. | Texcoco, Edo. De México. | U | LA CONTINENTAL FABRICA DE ENVASES DE CARTON CORRUGADO, S.A. DE C.V. | Ecatepec de Morelos, Edo. de México. |
| C | CARTONES Y CORRUGADOS INDUSTRIALES, S.A. DE C.V. | Azcapotzalco, DF. | V | MANUFACTURAS 8A, S.A. DE C.V. | Cuauhtémoc, DF. |
| D | CELULOSAS MAIRO, S.A. DE C.V. | La paz, Edo. de México. | W | MANUFACTURAS SONOCO, S.A. DE C.V. | Tlalnepantla, Edo de México. |
| E | CIA. PAPELERA EL FENIX, S.A. DE C.V. | Azcapotzalco, DF. | X | MANUFACTURERA DE PAPEL BIDASOA, S.A. DE C.V. | Huixquilucan, Edo. de México. |
| F | COMERCIALIZADORA SANCELA, S.A. DE C.V. | Miguel Hidalgo, DF. | Y | MARVE DE MÉXICO, S.A. DE C.V. | Miguel Hidalgo, DF. |
| G | COPAMEX COMERCIAL, S.A. DE C.V. | Miguel Hidalgo, DF. | Z | PAPELES BELUMOSA S.A. DE C.V. | Cuauhtémoc, DF. |
| H | CORRUGADOS ROYAL, S.A. de C.V. | Tlalnepantla de Baz, Edo. de México. | a | PAPELES DE CALIDAD SAN RAFAEL, S.A. DE C.V. (LAGRANGE) | Miguel Hidalgo, DF. |
| I | CRISOBA INDUSTRIAL, S.A. DE C.V. | Miguel Hidalgo, DF. | b | PAPELES Y MATERIAS PRIMAS SECUNDARIAS, S.A. DE C.V. | Ecatepec de Morelos, Edo. de México. |
| J | EMPAQUES DE CARTON UNITED, S.A. DE C.V. | Venustiano Carranza, DF. | c | PRODUCTORA NACIONAL DE PAPEL DESTINADO | Azcapotzalco, DF. |
| K | EMPAQUES MODERNOS SAN PABLO, S.A. DE C.V. | Tlalnepantla de Baz, Edo. de México. | d | SMURFIT CARTON Y PAPEL DE MEXICO S.A. DE C.V. | Ecatepec de Morelos, Edo. de México. |
| L | EMPAQUES PLEGADIZOS MODERNOS, S.A. DE C.V. | La paz, Edo. de México. | e | KIMBERLY CLARK DE MEXICO, S.A. DE C.V. | Ecatepec de Morelos, Edo. de México. |
| M | FABRICA DE PAPEL LA SOLEDAD, S.A. DE C.V. | La paz, Edo. de México. | f | SONOCO DE MEXICO, S.A. DE C.V (PLANTA GARGO) | Atizapán de Zaragoza, Edo. de México. |
| N | FABRICA DE PAPEL SAN JOSE, S. A. DE C. V. | Nezahualcóyotl, Edo. de México | g | STAFFORD DE MEXICO, S.A. DE C.V. | Azcapotzalco, DF. |
| O | FABRICA DE PAPEL SANTA CLARA, S.A. DE C.V. | Ecatepec de Morelos, Edo. de México. | H | PAPELERA IRUÑA, S.A. DE C.V. | Iztapalapa, DF. |
| P | GEORGIA PACIFIC TISSUE DE MEXICO, S.A. DE C.V. | Benito Juárez, DF. | I | PAPELES ULTRA, S.A. DE C.V. | Ixtapaluca, Edo. de México. |
| Q | GRUPO COSMOS, S.A. DE C.V. | Azcapotzalco, DF. | J | SCA CONSUMIDOR MÉXICO, S.A. DE C.V. | Ecatepec de Morelos, Edo. de México. |
| R | HOJEADOS DE PAPEL, S.A. | Iztapalapa, DF. | K | UNIPAK S.A. DE C.V. | Naucalpan, Edo. de México |
| S | INMOBILIARIA UNIPAK, S.A. DE C.V. | Ecatepec de Morelos, Edo. de México. | | | |

Como se muestra en la Figura 7 las industrias están concentradas en su mayoría en la zona norte del Distrito Federal y en los municipios aledaños a esta zona, siendo la delegación Azcapotzalco y el municipio de Ecatepec de Morelos las que tienen una mayor cantidad de industrias papeleras.

Se desconoce en la mayoría de las industrias el tren de tratamiento que le dan a sus aguas residuales y lodos por ello se contactó con empresas que pertenecieran a la Cámara del Papel, ya que estas cumplen con los requisitos ambientales para tratar sus lodos y se conoce que clase de productos se fabrican con lo que se puede saber más acerca de la materia prima que se utiliza en sus procesos. Las siguientes empresas pertenecen a la Cámara del Papel y operan en la ZMVM:

- COPAMEX
- Grupo Papelero Scribe
- Smurfit Kappa
- SCA
- Marve de México
- Papeles Belumosa
- Papeles Ultra
- UNIPAK
- Kimberley Clark

Las empresas Grupo Papelero Scribe (GPS) y Kimberley Clark (KC) dieron el permiso para poder realizar los muestreos necesarios para la caracterización de los lodos provenientes de sus PTARs. Ya que se necesitaban una mayor cantidad de empresas para el muestreo se decidió hacer el contacto con empresas que no formaran parte de la Cámara del Papel y la empresa Grupo Mairo (GM) accedió a permitir el muestreo.

Los lodos KC se generan en la elaboración de pasta de celulosa elaborada con papel reciclado. Los lodos GM se generan en la producción de cartón no blanqueado, y los lodos GPS se generan en la fabricación de papel.

3.2 CARACTERIZACIÓN Y SÍNTESIS DE LOS LODOS

3.2.1 Caracterización de los lodos

Composición química

Los resultados obtenidos con base a la composición de óxidos mayoritarios de los lodos GM, KC y GPS fue determinada por la técnica espectroscópica de FRX se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Composición de óxidos mayoritarios de las muestras de lodos por FRX

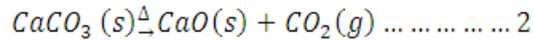
| Muestra | %SiO ₂ | %Al ₂ O ₃ | %CaO | %TiO ₂ | %Fe ₂ O ₃ | %P ₂ O ₅ | %MgO | %Na ₂ O | %K ₂ O | %MnO | PXC* |
|------------|-------------------|---------------------------------|--------|-------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------|--------------------|-------------------|-------|--------|
| GM | 12.716 | 7.9 | 21.605 | 25.381 | 27.83 | 2.585 | 1.176 | 0.404 | 0.187 | 0.217 | 86.55 |
| KC | 21.331 | 18.515 | 55.734 | 1.601 | 0.537 | 0.41 | 1.858 | - | 0.103 | 0.247 | 53.435 |
| GPS | 7.53 | 2.775 | 85.852 | 0.04 | 0.463 | 0.424 | 3.149 | - | 0.03 | 0.223 | 86.31 |

*Perdidas por calcinación a 1000°C

Los resultados mostraron que los lodos KC y GPS están compuestos principalmente por CaO, SiO₂, Al₂O₃. En GM, además de los anteriores, predomina la presencia de TiO₂. La presencia de CaO en forma de calcita, de SiO₂ y Al₂O₃ en forma de caolinita son agregados que se utilizan en la elaboración de papel. En GM la cantidad de TiO₂ es debida a la adición de este compuesto en la elaboración de cartón como pigmento blanco.

Para los tres tipos distintos de lodos, se encuentran en menor proporción, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, P₂O₆, MgO y MnO. La cantidad de Fe₂O₃ en GM es mayor a KC y GPS. Lo anterior debido a que la empresa donde se obtuvieron estos lodos utiliza un coagulante a base de Fe para el tratamiento de sus aguas residuales.

El parámetro pérdidas por calcinación (PXC) a 1000° C para GM y GPS es superior a 86%. Esto indica una mayor cantidad de materia orgánica contenida en los lodos, como la celulosa. El valor de PXC también se puede asociar al desprendimiento de CO₂ en la descomposición de CaCO₃ originalmente presente en los lodos (Reacción 2). GM tiene menor contenido de CaO, por lo que se esperaría una menor cantidad de CO₂ emitido en la calcinación. Sin embargo, su valor de PXC es similar al de GPS, el cual tiene 4 veces más de CaO que GM. Lo anterior indica que GM tiene mayor cantidad de materia orgánica. El valor de PXC para KC es menor respecto a GM y GPS. Por otra parte, el contenido de CaO para KC es alto en consideración a GM. Por lo anterior, KC tiene menor cantidad de materia orgánica y, el valor de PXC se debe principalmente por la descomposición de CaCO₃.



Los materiales adecuados para sintetizar zeolitas deben tener una cantidad adecuada de SiO₂ y Al₂O₃. Los lodos papeleros de GM y GPS contienen menor cantidad de SiO₂ y Al₂O₃, lo que los hace menos susceptibles para ser utilizados como fuente de Al y Si en la preparación de zeolita. Wajima en 2006 realizó la síntesis de zeolitas con lodos generados en la elaboración de papel los cuales contenían un 24.2% de SiO₂ y un 17.8% de Al₂O₃, y para aumentar esta cantidad agregaron diferentes cantidades de silicato de sodio (Na₂SiO₃). Por otra parte, predominan el TiO₂, Fe₂O₃ y CaO en la muestra GM. El TiO₂ no ha sido reportado durante el proceso de síntesis de zeolitas, pero cabe mencionar que la cantidad presente es alta (aproximadamente de 25%) lo que podría representar una ventaja para darle otro tipo de uso a este compuesto como en la elaboración de pigmentos (Dupont, 2011), nanotubos (Mogilevsky, 2008), y en la producción de materiales cerámicos. El Fe₂O₃, está reportado que podría retardar el proceso de cristalización de zeolitas (Basaldella, 1998). Wajima en 2004 reportó que el CaO no afecta al desarrollo de zeolitas pero disminuye algunas de sus aplicaciones tales como la capacidad de intercambio iónico

Para los lodos provenientes de KC contienen la cantidad necesaria de Si y Al para poder ser empleado en la síntesis de zeolitas, lo anterior con base a estudios realizados por Ríos en 2006 y Kwang-Suk en 2007. Barrer (1982) estableció la relación molar de SiO₂ y Al₂O₃ adecuada para llevar a cabo la síntesis de las zeolitas Sodalita y Faujasita entre 2 y 6. En la Tabla 10 se muestra el valor de la relación molar de los lodos calculada a partir de los valores de SiO₂ y Al₂O₃. La relación molar de SiO₂/Al₂O₃ de KC es aproximadamente 2. Las muestras provenientes de GM y GPS tienen una gran cantidad de CaO, Fe₂O₃ y PXC por lo que el valor encontrado en su relación molar SiO₂/Al₂O₃ este dentro de los rangos adecuados estos no pueden ser utilizados para la síntesis de zeolitas.

Tabla 10. Relación molar SiO₂/Al₂O₃.

| Muestra | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ |
|---------|--|
| GM | 2.731 |
| KC | 1.877 |
| GPS | 4.605 |

En KC la cantidad de CaO es grande, Wajima (2004) propuso eliminar el Ca mediante lixiviación ácida. Con diferentes concentraciones de HCl lograron remover diferentes cantidades de Ca ya que este solubiliza a pH bajos. Es importante destacar que en la lixiviación ácida puede haber pérdidas Al lo que generaría diferentes valores en la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ durante la síntesis y se obtendrían diferentes tipos de zeolitas.

Identificación de fases cristalinas

El análisis de DRX se realizó para determinar el tipo de minerales presentes en las tres muestras de lodos. La Figura 8 muestra los difractogramas de las tres muestras de lodos previamente secas a una temperatura de 110°C .

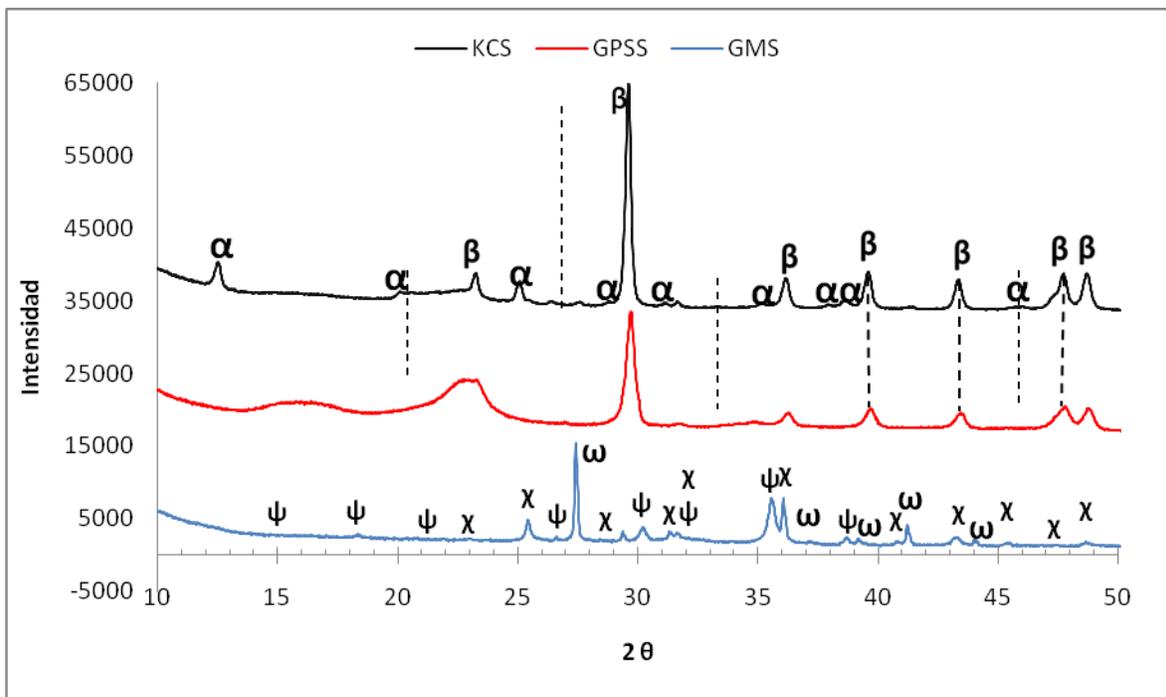


Figura 8. Difractograma de las muestras de lodos papeleros. α caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), β calcita (CaCO_3), ω Rutilo (TiO_2), χ Magnemita (Fe_2O_3) y ψ Anhidrita (CaSO_4). KC producción de papel reciclado, GP producción de papel y GM producción de cartón.

En la muestra GM se identificaron tres fases cristalinas: rutilo, anhidrita y magnemita. La identificación de estos compuestos confirma los resultados obtenidos en el análisis químico realizado mediante FRX (Tabla 9). No se identificaron fases cristalinas que pudieran indicar la presencia de Si y Al. Es de señalar que la presencia de estos elementos, reportados en forma de óxidos, es tan baja que no es posible detectar por DRX alguna fase cristalina

constituida por estos elementos. Para la muestra GPS, sólo se identificaron picos característicos de calcita (CaCO_3). Para los demás elementos reportados en la Tabla 9 (Si, Al, Mg, Ti, principalmente), no se identificaron compuestos cristalinos constituidos por éstos. Como en el caso de los lodos GM, lo anterior se debió a la baja cantidad de Si, Al, Ti y Fe determinados mediante FRX.

Para el caso de los lodos KC se identificaron dos fases cristalinas: calcita y caolinita. La caolinita es utilizada en la elaboración de papel (Twede y Selke, 2005) por lo que su identificación era de esperarse. Debido a que estos lodos contienen caolinita, mineral que contiene Si y Al, y que la cantidad de estos elementos es adecuada para la síntesis de zeolitas, se determinó que los lodos KC pueden emplearse para la síntesis de zeolitas.

3.2.2 Síntesis de zeolitas

El desarrollo experimental para la síntesis de zeolitas con lodos generados en una planta papeleras, se dividió en tres partes: calcinación, lixiviación y síntesis. A continuación se presentan los resultados obtenidos en éstas etapas.

Calcinación

La calcinación de los lodos provenientes de la papelería KC se realizó a una temperatura de 550°C por un tiempo de 3 horas. Esta temperatura fue seleccionada debido a que ha sido más utilizada para llevar a cabo la descomposición de la caolinita a metacaolinita. Aunque ambas fases se han utilizado para la síntesis de zeolitas, está reportado que la metacaolinita es más reactiva para la síntesis de zeolitas (Jalil, 2010).

En la Figura 9 se presentan los difractogramas tanto del lodo seco (KCS) como del lodo calcinado a 550°C (KCC).

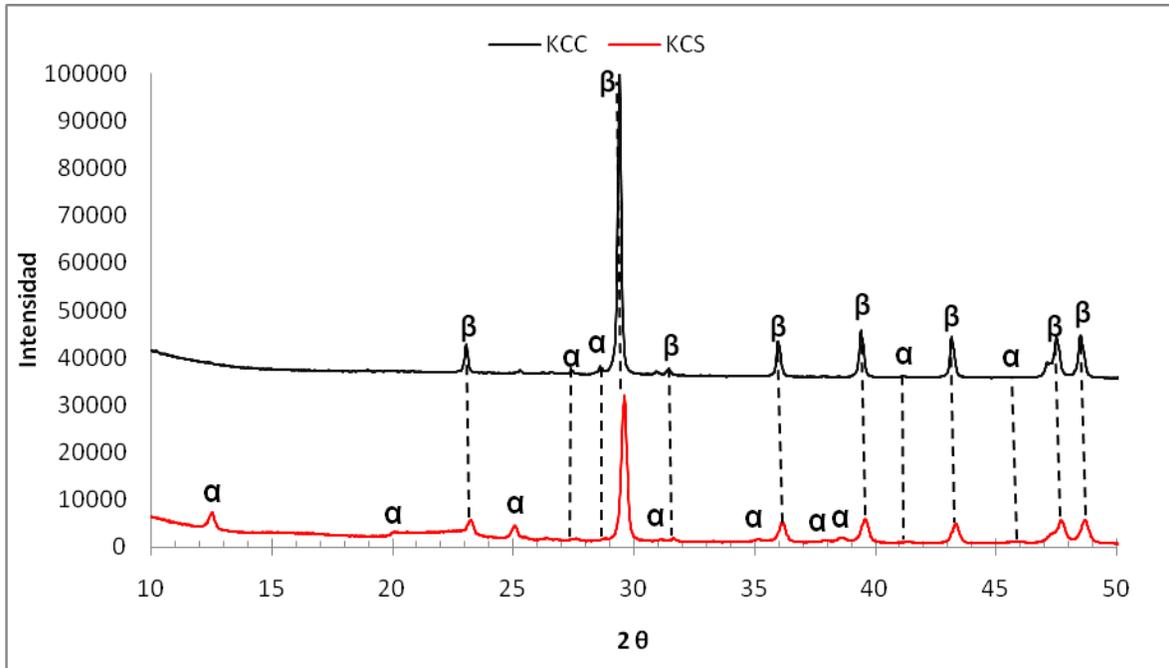
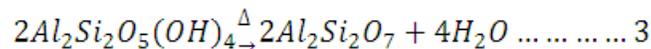


Figura 9. Difractograma de la muestra KCS llevada a calcinación. α caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), β calcita ($CaCO_3$).

En ambas muestras se identificó la presencia de caolinita pero la cantidad de señales es mayor en la muestra KCS esto quiere decir que la temperatura de 550°C y el tiempo de calcinación no convirtió al 100% la caolinita a metacaolinita (Reacción 3) la cual es un compuesto amorfo no detectado mediante DRX (Belver, 2004).



Por otra parte, en el difractograma correspondiente a KCC, ya no se observó el halo amorfo (de 20 a 24 2θ), observado en el difractograma de KCS. Estos halos amorfos corresponden a la presencia de materia orgánica en la muestra.

Los análisis de pérdida de materia orgánica por calcinación a la temperatura de 550°C nos mostraron que el 34% de la materia orgánica se pierde a esa temperatura lo que nos sugiere que la temperatura de calcinación debe ser mayor ya que no se elimina la totalidad la materia orgánica y como se menciona en el análisis de DRX la caolinita no es transformada completamente en fases más reactivas para la síntesis de zeolitas.

Lixiviación ácida

La siguiente etapa del proceso de síntesis de zeolitas empleando KC fue la lixiviación ácida para eliminar el Ca. Para esto, se realizó la lixiviación con diferentes soluciones de HCl, sin embargo, el Al también fue lixiviado. La cantidad de Al en la solución de síntesis de zeolitas, es un parámetro importante ya que su variación permite obtener diferentes tipos de zeolitas para unas mismas condiciones de síntesis (temperatura y tiempo, principalmente). Para evaluar la cantidad de Al lixiviado y la eficiencia del proceso de síntesis, se cuantificó de Al lixiviado mediante la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA). En la Tabla 11 se presentan los resultados de esta prueba.

Tabla 11. Resultados del análisis de EAA para la muestra de KC.

| Muestra | Concentración de HCl, M | pH lixiviado | % de remoción de Al |
|---------|-------------------------|--------------|---------------------|
| A | 1 | 6.9 | 2.1 |
| B | 2 | 0.31 | 49.0 |
| C | 3 | -0.53 | 56.0 |

La cantidad de Al lixiviado aumenta conforme es mayor la concentración de HCl, como se puede observar en la Figura 10.

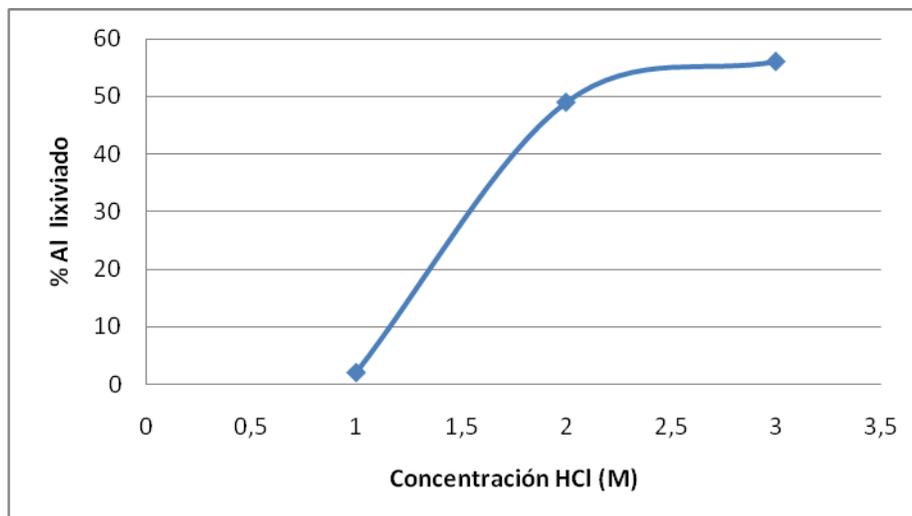


Figura 10. Porcentaje de Al lixiviado.

Para el tratamiento de la muestra A, a pH 6.9 del lixivado el Al está presente como $\text{Al}(\text{OH})_3$ insoluble. Las muestras B y C generan pH's de 0.31 y -0.53, donde el Al se presenta como Al^{3+} soluble (Batten, 2006).

A partir de la cantidad de Al lixiviado, se calcularon los valores de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en KC (Tabla 12). A pesar de que el valor de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumentan conforme se utiliza una mayor concentración de ácido para hacer la lixiviación, está dentro de los intervalos sugeridos para sintetizar zeolitas de alto contenido de Al (Tabla 13).

Tabla 12. Cambio en la relación molar de SiO_2 y el Al_2O_3 .

| Muestra | mol de SiO_2 | mol de Al_2O_3 | Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (molar) |
|---------|-----------------------|--------------------------------|---|
| KCC | 0.117 | 0.062 | 1.887 |
| A | 0.117 | 0.061 | 1.917 |
| B | 0.117 | 0.031 | 3.679 |
| C | 0.117 | 0.019 | 6.035 |

La disminución de la cantidad de Al incrementa el valor de la relación molar y, el tipo de zeolita sintetizada sería distinto para cada caso. A menor valor de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se sintetizan zeolitas con mayor cantidad de Al. Zeolitas de mayor contenido de Al se sintetizan con menor cantidad de Al en el gel o solución de síntesis. De acuerdo a Barrer (1982), el tipo de zeolitas de bajo contenido de Al formada, de acuerdo al valor de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Condiciones para la síntesis de zeolitas en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, empleando NaAlO_2 , Na_2SiO_3 , NaOH y sílica coloidal (Barrer, 1982).

| Zeolita | Composición de la mezcla reactiva | | | | Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | Temperatura de síntesis, °C | Tiempo de síntesis, h | Composición de la zeolita | | |
|---------|-----------------------------------|-------------------------|----------------|----------------------|---|-----------------------------|-----------------------|---------------------------|-------------------------|----------------|
| | Na_2O | Al_2O_3 | SiO_2 | H_2O | | | | Na_2O | Al_2O_3 | SiO_2 |
| A | 2 | 1 | 2 | 3.5 | 3.5 | 20-175 | 14 días - 2.5 h | 1 | 2 | 2 |
| Pc | 2 | 1 | 3.8 | 94 | 3.8 | 60-150 | 72 h | 1 | 1 | 3.2 |
| Pt | 6 | 1 | 8 | A | 8 | 60-250 | 72 h | 1 | 1 | 3.5 |
| X | 3.6 | 1 | 3 | 144 | 3 | 20-120 | 7 h | 1 | 1 | 2-3 |
| Y | 8 | 1 | 20 | 320 | 20 | 20-175 | 7 h | 1 | 1 | 3-6 |

a: sólido/ H_2O = 1.6

La zeolita A y la X tienen mayor tamaño de sus cavidades de tamaño molecular 11.4 y 12.4 Å (Giannetto, 1990), por lo que sería preferible formar este tipo de zeolitas. Sin embargo, la zeolita P también es empleada como intercambiador iónico o adsorbente (Yusof, 2010; Haron, 2007).

En la Tabla 14 se muestra de forma creciente la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de distintos residuos para la síntesis de zeolitas, esta va de 1.1 hasta 9.92. Se observa que en la mayoría de los estudios la zeolita A, P o X fueron sintetizadas, por lo que la relación molar con la que se trabaja (1.917-6.035) es adecuada para conseguir sintetizar este tipo de zeolitas.

Tabla 14. Relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de distintos residuos para la síntesis de zeolitas.

| Residuo | Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | Zeolita | Autor |
|-------------------|---|--|----------------------------|
| Cenizas volantes | 1.1-1.43 | Quartz, mullita, calcita, sodalita, GIS, FAU | Derkowski, 2005 |
| Cenizas volantes | 2.48 | P | Murayama <i>et al.</i> , |
| Cenizas volantes | 2.65 | P, SOD | Juan <i>et al.</i> , 2007 |
| Lodo de papelera | 2.67 | Gelenita, Anortita, Quartz, Na-P1 | Wajima, 2004 |
| Cenizas volantes | 2.79 | A, P y X | Molina, 2003 |
| Cenizas volantes | 2.68-3.30 | Faujasita y sodalita | Groos, 2007 |
| Cenizas volantes | 3.09-4.76 | A, PHI, X, SOD | Querolet <i>al.</i> , 1995 |
| Cenizas volantes | 3.22 | A, P, X | Yapinget <i>al.</i> , 2008 |
| Cenizas volantes | 5.54 | P, HSOD, CHA | Wuet <i>al.</i> , 2008 |
| Sedimentos de río | 9.92 | P, X, HSOD | Guanet <i>al.</i> , 2009 |

Para evaluar el efecto de la lixiviación ácida en el tipo de zeolita a sintetizar, se realizaron pruebas de síntesis con KC sometido a lixiviación a 1, 2 y 3 M de HCl. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

Síntesis en Medio Hidrotermal Alcalino

En la Tabla 15 se presentan los resultados de las pruebas de síntesis que se realizaron. Las muestras A4, B4 y C4 se realizaron a un tiempo de síntesis de 4 h y las muestras A8, B8 y C8 a un tiempo de 8 h.

Tabla 15. Condiciones de síntesis y fases cristalinas obtenidas.

| Muestra | Concentración de HCl (lixiviación), M | Concentración NaOH (medio Hidrotermal Alcalino), M | Temperatura de síntesis, ° C | Tiempo de síntesis, h | Fases cristalinas encontradas |
|---------|---------------------------------------|--|------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| A4 | 1 | 3 | 90 | 4 | A, Zeolita (s/n), Calcita, Caolín |
| B4 | 2 | 3 | 90 | 4 | NaP-CaP, P, Caolín |
| C4 | 3 | 3 | 90 | 4 | NaP-CaP, P, Calcita, Caolín |
| A8 | 1 | 3 | 90 | 8 | A, Zeolita (s/n), Calcita, Caolín |
| B8 | 2 | 3 | 90 | 8 | NaP-CaP, P, Caolín |
| C8 | 3 | 3 | 90 | 8 | NaP-CaP, P, Calcita, Caolín |

A Zeolita A, s/n sin número, zeolita NaP-CaP, zeolita P.

Las condiciones del tratamiento hidrotermal alcalino fueron seleccionadas con base en una revisión bibliográfica previa. La finalidad fue sintetizar zeolitas de alto contenido de Al y con propiedades de intercambio iónico. Este último proceso se emplea para modificar las características de las zeolitas, principalmente el tamaño de las cavidades de tamaño molecular (Albert, 2000) y, así, sus propiedades de adsorción.

Dentro de las zeolitas más utilizadas se encuentran la zeolita A y P. Las zeolitas A, P y una zeolita sin nombre fueron sintetizadas en estos experimentos. Respecto a las zeolitas clasificadas como tipo P, se identificó la zeolita NaP-CaP. Esta zeolita tiene como átomos de compensación al Na y al Ca, los cuales pueden ser utilizados por su capacidad de intercambiadores iónicos en sistemas de ablandamiento de agua (Adams, 1997). En la Figura 11 y 12 se muestran los difractogramas a las muestras sintetizadas a 4 y 8 horas de reacción respectivamente.

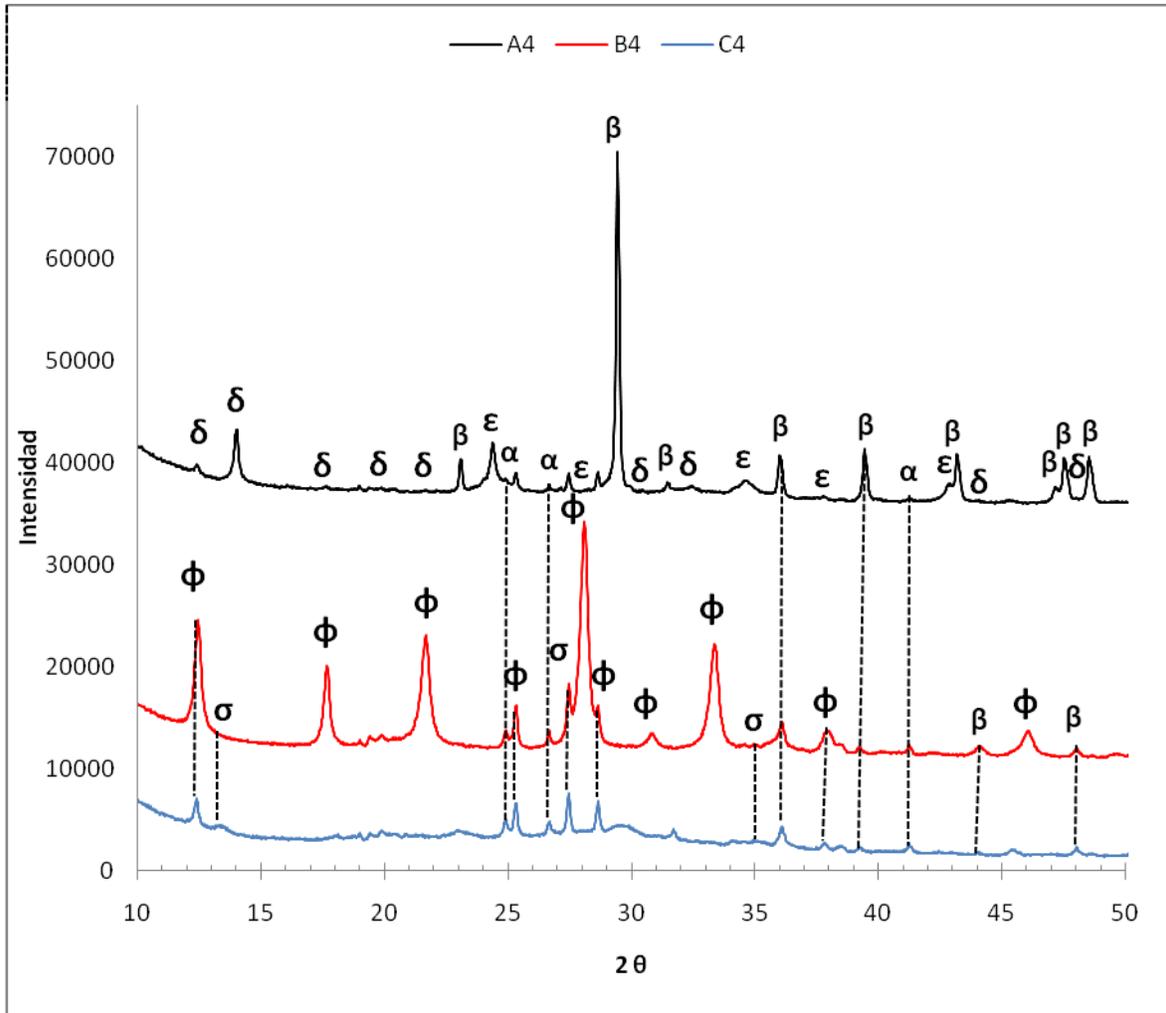


Figura 11. Difractograma de las muestras A4, B4 y C4. α ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), β calcita (CaCO_3), δ Zeolita A, ϵ Zeolita Sodio aluminio nitrato hidratada fórmula $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, σ Zeolita NaP-CaP y ϕ Zeolita P.

En A4 se identificaron señales de DRX correspondientes a zeolita A (perteneciente a la familia de las faujasitas), aunque la intensidad de estas señales es baja en relación a los que se identificaron en A8. Por sus características (diámetro de cavidades de tamaño molecular, sitios de intercambio iónico), la zeolita A tiene mayor capacidad de adsorción y de intercambio iónico que la zeolita P. Por su capacidad de adsorción esta zeolita puede ser utilizada en la captura de gases de efecto invernadero como el CO , CO_2 y CH_4 . Por ejemplo, Dreisbach en 2003 utilizó la zeolita 5A para adsorber CO y H_2 a una temperatura de 5.85°C y a una presión de 6 MPa, logrando alcanzar un valor de 4.2 y 1.1 meq/g respectivamente, Chue (1995) reporta que la zeolita 13X, zeolita perteneciente a la familia faujasita, es capaz de adsorber 53 y 70 % de CO_2 de corrientes con concentraciones de 16 y 26 % respectivamente, recuperando CO_2 con una pureza del 99%. La zeolita X y Y también

pueden ser utilizadas para adsorber metano, Nor en 2003 reporta que al tratar a la zeolita Y con un proceso intercambio de cationes del Grupo I y II de la tabla periódica aumentan la cantidad de CH₄ adsorbido de 10.58 cm³/g hasta 17.78 cm³/g.

La zeolita A también es ampliamente utilizada como intercambiador iónico debido a su alto contenido de aluminio estructural. Se utiliza como agente secuestrante de iones Ca²⁺ y Mg²⁺ (dureza) en la formulación de detergentes. Estos últimos ocasionan problemas ambientales de eutroficación de los cuerpos de agua, como ríos, lagos, etc. Sin embargo, en ambos difractogramas, se identificaron señales de DRX correspondientes a calcita. En A8 (Figura 12) se observa menor intensidad de las señales de calcita y un aumento de los correspondientes a la zeolita A.

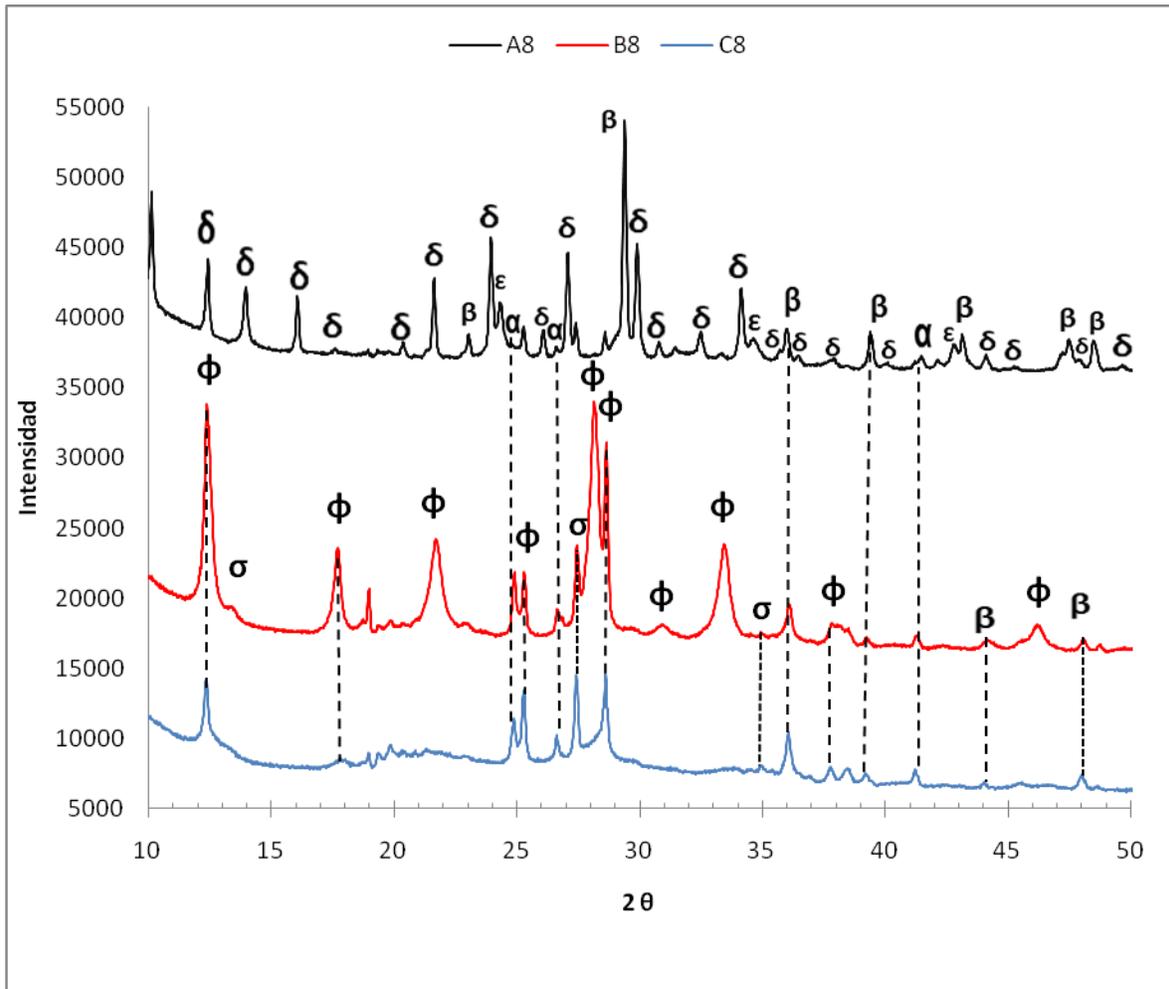


Figura 12. Difractograma de las muestras A8, B8 y C8. α caolinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄), β calcita (CaCO₃), δ Zeolita A, ε Zeolita Sodio aluminio nitrato hidratada fórmula Na₈(Al₆Si₆O₂₄)(NO₂)₂·3H₂O, σ Zeolita NaP-CaP y φ Zeolita P.

Para el caso de B4 y B8, se identificaron P y NaP-CaP, como zeolitas, además de caolín. La zeolita P también se utiliza en la formulación de detergentes debido a que, al igual que la zeolita A, remueve eficientemente Ca^{2+} y Mg^{2+} presentes en aguas de lavado. La zeolita P también se utiliza en la descontaminación de aguas residuales que contienen amonio y metales pesados ya que este tipo de zeolitas tienen una alta capacidad de intercambio iónico, que puede alcanzar un valor de 4.56 meq/g (Yaping, 2008). La zeolita NaP-CaP con una mayor proporción de Ca se utiliza para remover simultáneamente NH_4^+ y PO_4^{3-} en forma acuosa, por lo que se puede substituir el Ca^{2+} por una reacción reversible de intercambio de cationes con el Na^{2+} (Shibata, 2005).

No se observan señales características de calcita. Esto es debido que el tratamiento de lixiviación ácida logró removerla en gran parte. Por otra parte, el Ca aún presente se incorporó como catión de compensación en la zeolita P (NaP-CaP). Las señales características de DRX de ésta zeolita son de menor intensidad en relación a los de la P. Los de ésta última son de mayor intensidad debido a su mayor presencia y cristalinidad en el material.

Respecto a C4 y C8, como en el caso de B4 y B8, se identifica la presencia de calcita aunque las intensidades de las señales de DRX (Figura 11 y 12), son menores en comparación con el difractograma inicial de KC, por ello se observan halos amorfos.

La lixiviación con una solución 1 M de HCl no fue efectiva para remover la mayor cantidad de Ca. El uso de soluciones 2 y 3 M de HCl se considera adecuado para remover el Ca. Comparando los difractogramas de las muestras B4 y C4, de la Figura 11 se observa que la zeolita NaP-CaP y la zeolita P están presentes pero la intensidad de las señales identificadas son mayores para la muestra B4.

Por otra parte, fueron identificados señales de DRX correspondientes a la caolinita. La caolinita también tiene propiedades de intercambio iónico y de adsorción. Sin embargo, el objetivo del estudio fue transformar los compuestos con Al y Si inicialmente en KC, a zeolitas. La presencia de caolinita posiblemente se debe a que la temperatura de calcinación no logró transformar la totalidad de la caolinita a metacaolinita.

Imágenes de MEB

Se tomaron imágenes mediante MEB para identificar, de acuerdo a la morfología, a las zeolitas formadas. Además se presenta la imagen de KC para observar los cambios estructurales ocurridos (Figura 13).

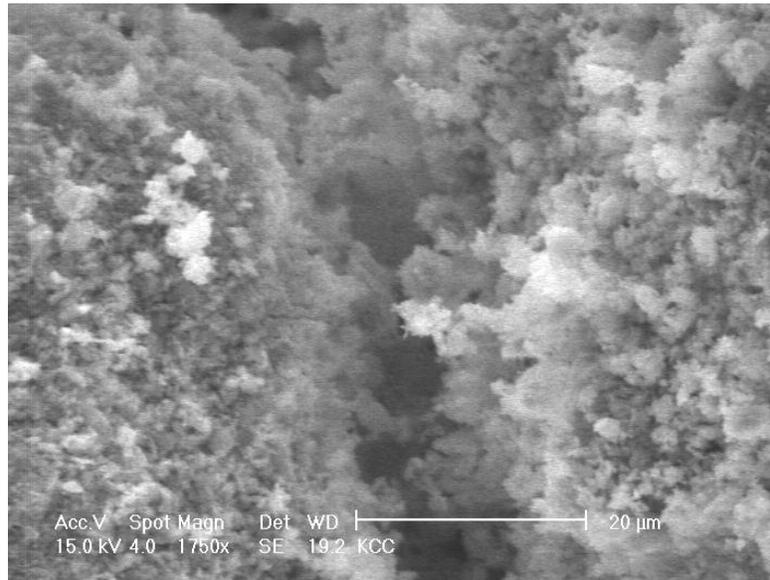


Figura 13. Imagen tomada mediante MEB de KC

En la figura 13 no se observan partículas de forma homogénea correspondientes a calcita y las partículas amorfas de metacaolín. En la figura 14 se presentan las imágenes de A8.

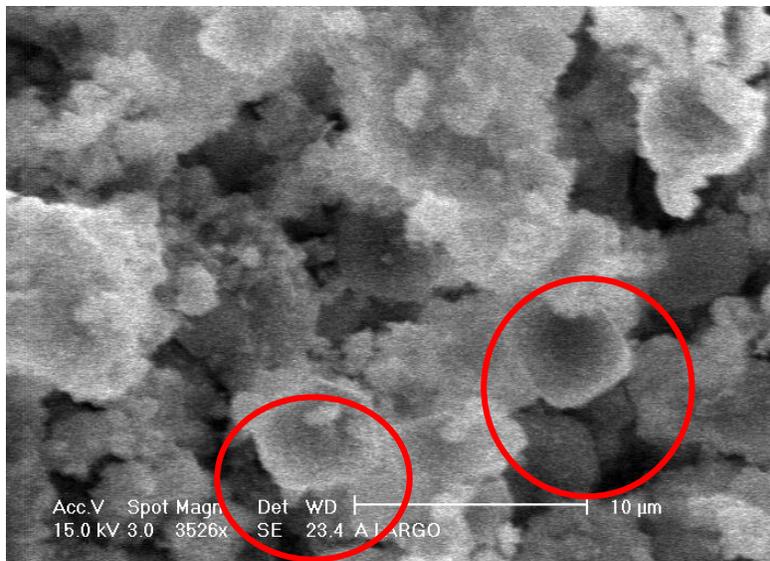


Figura 14. Imagen tomada mediante MEB de A8.

En la figura 14 se observan estructuras cúbicas, este tipo de forma es característica de la zeolita A (You, 2007). También se observan partículas de forma no bien definida similares a las observadas en la Figura 13. Estas partículas corresponden a la presencia de calcita la cual fue identificada mediante DRX (Figura 12).

En cuanto a la muestra B8, se pueden observar (Figura 15), partículas de forma esférica correspondientes a la zeolita P identificadas en los correspondientes difractogramas.

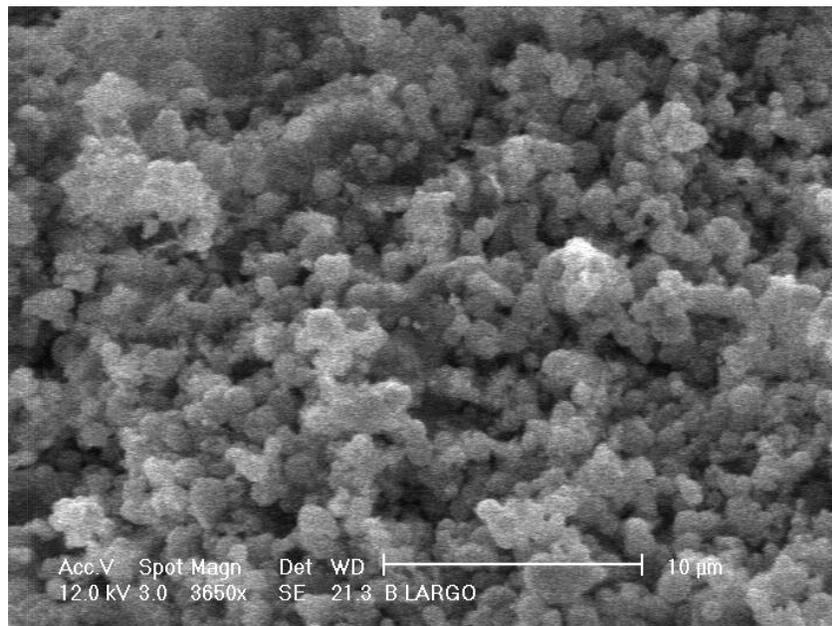
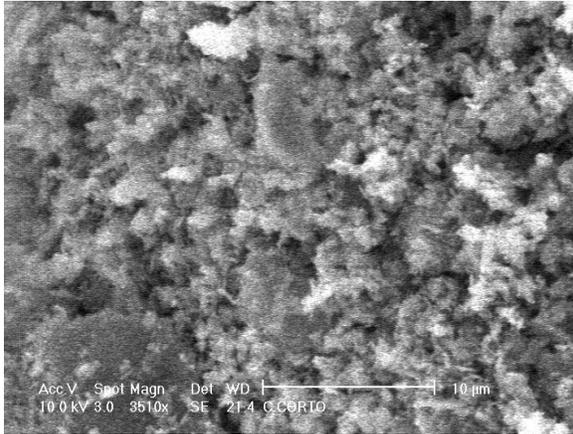


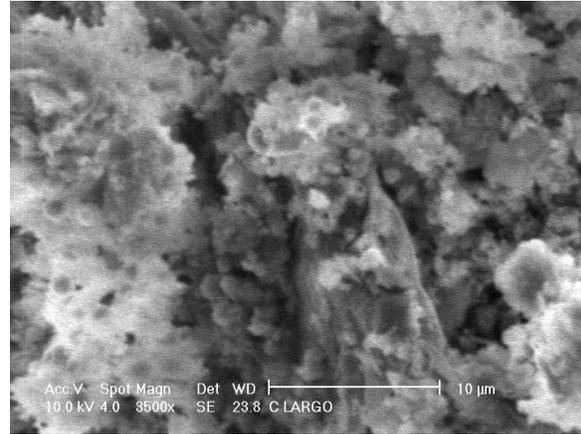
Figura 15. Imagen tomada mediante MEB de B8.

Se observa mayor homogeneidad en la muestra respecto a la forma de las partículas de zeolita P. Las partículas esféricas son características de esta zeolita P. Han sido observadas en la síntesis de esta zeolita con otro tipo de residuos (Murayama, 2002).

En cuanto a las muestras C4 y C8, de acuerdo a sus difractogramas, se esperaría observar, mediante MEB, la presencia de partículas sin forma bien definida. En la figura 16 a y b se presentan las imágenes.



(a)



(b)

Figura 16. Imágenes tomadas mediante MEB de a) C4 y b) C8.

CONCLUSIONES

De 37 de industrias papeleras localizadas en la ZMVM, solo en 3 se pudo realizar muestreos y solo en 1 se pudo aislar el Si y Al para la síntesis de zeolitas.

Los lodos provenientes de la PTAR de la industria papeleras contienen los elementos necesarios para poder sintetizar zeolitas (Si y Al) pero no todos tienen la cantidad necesaria para poder ser utilizados como material de síntesis por lo que es necesario caracterizarlos y tener un buen análisis de su composición.

La calcinación es un método adecuado para eliminar la materia orgánica ya que es un método sencillo por el cual puede separarse la materia orgánica del lodo. También ayuda a transformar a la caolinita en metacaolinita el cual es un sólido más reactivo en el proceso de síntesis de zeolitas.

La lixiviación ácida con HCl solubiliza el CaCO_3 que inactiva propiedades de las zeolitas, conforme aumenta la concentración de HCl disminuye el CaCO_3 presente pero también la cantidad de Al.

La concentración 1 y 2 molar de HCl dio relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ adecuadas para sintetizar diferentes zeolitas, pero la concentración 1 M de HCl no fue efectiva para solubilizar el CaCO_3 presente.

La síntesis hidrotermal alcalina produjo cuatro tipos de zeolitas: la zeolita A, P, Na-P, Ca-P y una sin nombre (s/n). El tiempo de síntesis adecuado para producir la zeolita A y la zeolita s/n fue a un tiempo de 8 horas con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1.917, mientras que para lograr sintetizar las zeolitas NaP-CaP y P se trabajó con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3.679 y un tiempo de 4 horas.

Por sus características (diámetro de cavidades de tamaño molecular y sitios de intercambio iónico) la zeolita A puede ser utilizada en la captura de gases de efecto de invernadero.

Por lo tanto el uso de este residuo como material de síntesis es adecuado para lograr obtener diferentes tipos de zeolitas sin la necesidad de agregar material virgen que contengan Si y Al. Sin embargo es necesario que la muestra tenga una serie de pretratamientos antes de pasar por el método hidrotermal alcalino para eliminar las impurezas.



RECOMENDACIONES

El uso de un tratamiento termogravimétrico es recomendable para conocer la temperatura adecuada para remover el porcentaje deseado de materia orgánica. También unido con un análisis de DRX se puede conocer la temperatura a la cual la caolinita se transforma en metacaolinita encontrando así la temperatura óptima de calcinación.

Un uso de distintos rangos de concentraciones de HCl (1-5) y distintas relaciones sólido/líquido (1/10-5/10) en la lixiviación ácida, así como el uso de KOH como activante alcalino en la síntesis hidrotermal y el reposamiento de la muestra dentro de la solución son factores de fácil aplicación que influyen en el tipo de zeolitas sintetizadas, dando una mayor variedad de aplicaciones por cada zeolita obtenida.

El desarrollo de pruebas experimentales para medir las capacidades fisicoquímicas de las zeolitas sintetizadas es de gran aporte para conocer las posibles aplicaciones para la mitigación de contaminantes en el ámbito industrial.



BIBLIOGRAFÍA

Albert B.R. y Cheetham A.K., A synchrotron X-ray powder diffraction study of highly crystalline low-silica zeolite P during Na–Ca ion Exchange, *Microporous and Mesoporous Materials* 34, pp 207–211, 2000.

Andrade E, Characterization of Natural and Modified Zeolites Using Ion Beam Analysis Techniques, *Nucl. Instr. Meth. B. Vol. 266* , pp. 2379-2382, 2008.

Andrade E., Ion Beam Analysis at the University of México, *Nucl. Instr. Meth. B. Vol. 802*.pp.56-57., 1991.

Armijo Javier C., 2002 Cinética de Intercambio Iónico en sistemas agitados. Modelo de difusión casi homogéneo. Departamento académico de operaciones unitarias, Facultad de Química e Ingeniería Química Universidad Nacional Mayor de San Marcos, *Revista peruana de química e ingeniería vol.5 No.1*.

Astorga Grajeda, Propuesta de intercambio iónico como sistema de tratamiento de agua para la eliminación de níquel en desechos residuales de una industria de acabados metálicos, Tesis UNAM, pp 42-54. 1996.

Barrer R. M. , *Hidrothermal chemistry of zeolites*, Academic Press, pp 113-116, 1982.

Bartolome J.F., Caolín: composición, estructura, génesis aplicaciones. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 36,pp 7-19,1997.

Barton R.G., Seeker W.R., Bostian H.E., The behavior of metals in municipal sludge incinerators, *Trans. Inst. Chem. Eng.* 69, pp 29–36, 1991.

Basaldella E.I, A. Kikot, Synthesis of zeolites from mechanically activated kaolin clays. *Reactivity of Solids* 8, pp.169-177, 1990.

Basaldella, Iron influence in the aluminosilicate zeolites synthesis, *Clay Minerals Soc*,1998.

Beiser A. *Concepts of Modern Physics*.McGraw-Hill. New York, USA. pp.120-124, 2003.

Bellotto, M. Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: kaolinite dehydroxylation. *Phys. Chem. Minerals* 22: pp 207–214. 1995.

Belver C., *Materiales con propiedades tecnológicas obtenidos por modificación química de*



un caolín natural Dpto. Química Inorgánica. Fac. Ciencias Químicas. Universidad de Salamanca, 2004.

Breck D. W., The synthesis of zeolites from clays, Structure, Chemistry and Use, Ed. John Wiley & Sons, pp. 313-320, 1974.

Breck Donald W. Zeolitas Molecular Sieves, chemistry, and use. Edit. John Wiley and Sons, pp 30-60, 1974.

Bosch, Schifter, La zeolita una piedra que hierve, Fondo de Cultura Económica, 2010.

Chue K. T., Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO₂ Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption, Znd. Eng. Chem. Res., 34, pp 591-598, 1995.

Derkowski, Properties and potential applications of zeolitic materials produced from fly ash using simple method of synthesis, 2005

Deyi Wu, Changes of mineralogical–chemical composition, cation exchange capacity, and phosphate immobilization capacity during the hydrothermal conversion process of coal fly ash into zeolite, 2007.

Deyi Wu, Synthesis of Zeolite From Thermally Treated Sediment, Ind. Eng. Chem. Res, 295-302, 2008.

Dreisbach F., Adsorption equilibria of CO/H₂ with a magnetic suspension balance, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 71, pp 73–82, 2003.

García, Study of the hydrated phases present in calcined paper sludge (metakaolinite)/saturated CaO dissolution system cured at 40°C and 28 days of reaction, Material sciences and engineering A, 2010.

Giannetto P. Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales, Innovación tecnológica, 1990

Greenwood, Norman N. Chemistry of the Elements. Oxford, Pergamon. pp. 1117–19, 1984

Gross M., Synthesis of faujasite from coal fly ashes under smooth temperature and pressure conditions: A cost saving process, 2007.



Haron, Sorption removal of arsenic by cerium-exchanged zeolite P, *Materials Science and Engineering B*, pp 204-208, 2007.

India and Masahiro Yoshimura, *HANDBOOK OF HYDROTHERMAL TECHNOLOGY A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*, Noyes Publications, 2001.

Ishimoto H., Origuchi T., Yasuda M, Use of paper making sludge as new material, *Civil Eng.* pp 310–313, 2000.

Ishimoto H., Yasuda M., Sasaki O., Application of new materials from paper recycling for purifying domestic wastewater, *Industrial Engineering Chemical Research*, pp. 591-598, 2003.

Ishimoto H., Yasuda M., Technology for converting paper making sludge into micro-porous cristal materials, pp 51–56, 1997.

Jalil, Karim, Preparation of type 4^a zeolite from iraqi kaolín: Characterization and properties measurements, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, December 2010.

Kameshima Y., Preparation and sorption properties of materials from paper sludge. Department of Metallurgy and Ceramics Science, TokyoInstitute of Technology, 2007.

Kikuchi R., Recycling of municipal solid waste forcementproduction: pilot-scale test for transforming incineration ash of solid waste into cement clinker, *Resources Conserv. Recycl.*31, pp 137–147, 2001.

Kwang-Suk, Characteristics of Zeolite Manufactured with Sludge Generated from Water Puriciation Plant, TMS, South Korea, 2007.

Loiola A.R., Andrade J.C.R.A ,Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener, *Journal of Colloid and Interface Science*, pp 1-25, 2010.

Mabee Warren E., Study of woody fibre in papermill sludge, National Library of Canada, pp 1-202, 2001.

Mogilevsky, The structure of multilayered titania nanotubes based on delaminated anatase. *Chemical Physics Letters* 460, pp 517–520, 2008.



Mun S.P., Ahn B.J., Chemical conversion of paper sludge incineration ash into synthetic zeolite, *J. Ind. Eng. Chem.* 7 (5), pp 292–298.2001.

Murayama Nirihito, Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction, *Mineral Processing*, pp 1–17, 2002.

Murray H. H., Keller W. D., Kaolins, kaolins and kaolin, *The Clay Minerals Society*. Boulder, pp. 1-5, 1993.

Nor Kamarudin, Methane adsorption characteristic dependency on zeolite structures and properties, *Malaysian Chemical Engineers*, pp 29–30, December 2003.

Olguín Gutierrez, M., 2002, *Zeolitas Características y propiedades*. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química. México, pp. 1-21.

Paglia G., Determination of the Structure of γ -Alumina using Empirical and First Principles Calculations Combined with Supporting Experiments. Curtin University of Technology, Perth. Retrieved, 2004.

Peter y Ulrich Schubert. *Silicon chemistry: from the atom to extended systems*. Wiley-VCH, pp. 115, 2003.

Poole C., Synthesis of zeolite adsorbents by hidrotermal treatment of PFA wastes: A comparative study, *Mineral Engineering*, Vol. 13, No. 8-9, pp 831-842, 2000.

Querol X., Synthesis of Na-zeolites from fly ash, *Fuel* vol.76, No. 8, pp 793-799, 1997.

Quinchía, Valencia, Uso de lodos provenientes de la industria papelera en la elaboración de paneles prefabricados para la construcción, *Revista EIA* No 8, pp 9-19, Diciembre 2007.

Rios C.A., Síntesis y caracterización de zeolitas a partir de la activación alcalina de caolinita y subproductos industriales (cenizas volantes y clinker natural) en soluciones alcalinas, *BISTUA* Vol. 4 No.2, pp60-71.2006.

Roberto Juan, Synthesis of granular zeolitic materials with high cation exchange capacity from agglomerated coal fly ash, *Fuel* 86, pp 1811–1821, 2007.

Rong T. J., Xiao J. K., The catalytic cracking activity of the kaolin-group minerals. *Mater Letters*.57, pp297-301, 2002.



Sanches Y., Aplicación de lodos de una planta potabilizadora en la producción de zeolitas sintetizadas para la remoción de metales, Tesis UNAM, 2010, pp 49-62.

Shibata, Synthesis and physical properties of zeolite from coal ash and its application for environmental protection, Volume 58, Issue 5, pp 897-903, 2005.

Singh M., Garg M., Cementitious binder from fly ash and other industrial wastes, Cement Concrete Res. 29, pp 309–314, 1999.

Suriyanarayanan. S., Mailappa A.S., Studies on the Characterization and Possibilities of Reutilization of Solid Wastes from a Waste Paper Based Paper Industry, Global Journal of Environmental Research 4 (1), pp 18-22, 2010.

Tebbutt T.H.Y., Incineration of wastewater sludges, in: Proceedings of the Institution of Civil Engineers, Water, Maritime Energy 112, pp 39–47, 1995.

Treybal, Robert E. Operaciones de Transferencia de masa. Segunda edición en español. McGraw-Hill Interamericana, Mexico, 1996.

Twede D., Selke S., Cartons, crates and corrugated board: handbook of paper and wood packaging technology. Destech Publications. pp 222-325, 2005.

Vinay Kumar Jha, Effect of grinding and heating on Ni²⁺ uptake properties of waste paper sludge, Department of Metallurgy and Ceramics Science, 2005.

Wajima Takaaki, Zeolite synthesis from paper sludge ash at low temperature (90 °C) with addition of diatomite, American Mineralogist, Volume 89, pp 1694–1700, 2004.

You and Han, Characteristics of Zeolite Manufactured with Sludge Generated from Water Purification Plant, The Minerals, Metals and Materials Society, 2007.

Yusof y Malek, Removal of Ca²⁺ and Zn²⁺ from aqueous solutions by zeolites NaP and KP, Environmental Technology, Volume 31, Issue 1, pp 41-46, 2010.

Información electrónica

www.titanium.dupont.com, Dioxido de titanio DuPont Ti-Pure R-350 Para uso en el sistema ABS, 13/julio/2011.



Jim Clark, <http://www.chemguide.co.uk/inorganic/period3/oxidesh2o.html> Acid-Base behavior of the period 3 oxides.15/Julio/2011.03/abril/2011.

Camara del papel, <http://www.camaradelpapel.com.mx/asociados/asociados.htm>, Socios, 03/abril/2011.

EmpreMéxico, <http://www.empremexico.com/fabricacion-de-papel-341021-distrito-federal>, Fabricación de papel en el distrito federal, 03/abril/2011.

Manufacturas 8 A, <http://www.crepe.com/inicio.html>, Inicio, 03/abril/2011.

Grupo Gondi, <http://www.grupogondi.com/compania.php#star>, Compañías, 03/abril/2011.t

Artigraf, <http://www.papelesultra.com.mx/contactenos.php>, contáctenos,03/abril/2011.

SCA México y Centroamérica, <http://www.sca.com/en/MexicoCentralAmerica/Contacts/Localidades>, Localidades, 03/abril/2011.

Grupopack, <http://www.grupak.com.mx/contacto.html#>, Contacto,03/abril/2011.

Solunet,http://www.solunet-infomex.com/mexbdir/company.cfm?company=1510416_Productora_E_Importadora_De_Papel_SA_Cv_Mexico_City_Distrito_Federal, Company Information, 03/abril/2011.

Papelera del nevado, <http://www.nevado.com.mx/>, Pagina principal, 03/abril/2011.

Sonoco, <http://www.sonoco.com/locations.aspx>, Locations, 03/abril/2011.