



**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL**

**Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la  
Producción**

**“Adsorción de Contaminante Orgánico por medio de Zeolitas  
Naturales de la Provincia del Guayas”**

**TESIS DE GRADO**

Previo la obtención del Título de:

**INGENIERO MECÁNICO**

Presentada por:

Armando Xavier Briz Quintero

**GUAYAQUIL – ECUADOR**

Año: 2007

## AGRADECIMIENTO

A la ETSI de Minas de Madrid y Benjamín Calvo Pérez que hicieron posible el desarrollo de este trabajo. Al Centro Superior de Investigaciones Científicas de Madrid, con Ricardo Castelló y Carmina Vizcayno por sus valiosas tutorías. A Cecilia Paredes V. y Fernando Morante C. por brindarme su efectiva colaboración.

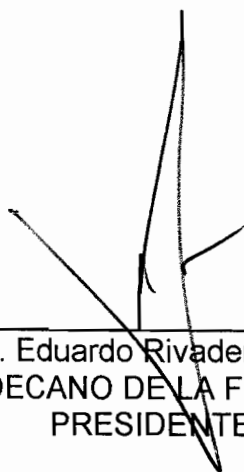
## DEDICATORIA

A Dios.

A Susy, Eduardo, Carmen y familia, por brindarme total apoyo y confianza en mis proyectos.

A todos aquellos que hicieron posible este trabajo.

## TRIBUNAL DE GRADUACIÓN



---

Ing. Eduardo Rivadeneira P.  
DECANO DE LA FIMCP  
PRESIDENTE



---

Dra. Cecilia Paredes V.  
DIRECTORA DE TESIS



---

Dr. Fernando Morante C.  
VOCAL



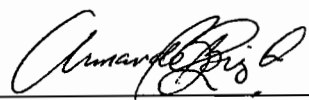
---

Ing. Mauricio Cornejo M.  
VOCAL

## DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de esta Tesis de Grado, me corresponden exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”

(Reglamento de Graduación de la ESPOL)



---

Armando Xavier Briz Quintero

## RESUMEN

El presente trabajo estudió el uso de materiales naturales modificados como potencial técnica en la descontaminación de aguas. El material a usar fue zeolita natural de la Provincia de Guayas y los estudios de investigación se realizaron en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas de la ciudad de Madrid, España.

La contaminación de aguas por compuestos orgánicos como fenol, benceno, tolueno, xilenos, etc., provenientes de residuos hospitalarios, industriales, refinerías, empresas de explotación de hidrocarburos, etc., pueden ser remediados con el uso de nuevas técnicas de descontaminación, usando recursos naturales disponibles en el Ecuador. Para iniciar el desarrollo de un nuevo proceso de remediación de aguas contaminadas, se propuso un estudio inicial sobre los fenómenos de retención de contaminantes.

Los objetivos principales de este proyecto fueron investigar los fenómenos de adsorción de zeolitas modificadas como materiales de retención de contaminantes orgánicos. Para ello se estudió primero la identificación de muestras de zeolitas y se seleccionó una de ellas para realizar los ensayos de adsorción. El contaminante orgánico elegido fue el fenol.

Se utilizaron técnicas disponibles de caracterización del material y en la fase de adsorción de fenol se estudió la modificación de la zeolita natural por medio de un compuesto orgánico cuaternario de cadena larga y posteriormente se realizaron isotermas de adsorción de fenol en zeolita natural y modificada para su comparación.

Se espera identificar la mejor muestra para evaluación de la adsorción y conocer los fenómenos de adsorción del contaminante orgánico por medio de la modificación de zeolitas naturales.

## INDICE GENERAL

	<b>Pág.</b>
RESUMEN.....	II
INDICE GENERAL .....	IV
ABREVIATURAS.....	VI
SIMBOLOGÍA.....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS .....	VIII
ÍNDICE DE TABLAS.....	X
INTRODUCCIÓN.....	1
<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>1. GENERALIDADES DE LAS ZEOLITAS .....</b>	<b>4</b>
1.1 Marco Teórico.....	4
1.2 Marco Geológico de la región costera del Ecuador .....	30
1.3 Estado del arte en el conocimiento y aplicaciones de las zeolitas en Ecuador .....	34
<b>CAPÍTULO 2</b>	
<b>2. MATERIALES Y METODOLOGÍA.....</b>	<b>39</b>



2.1	Materiales .....	43
2.2	Caracterización Química.....	49
2.3	Caracterización Física .....	52
2.4	Caracterización Mineralógica.....	55
2.5	Caracterización Morfológica .....	61
2.6	Ensayos de Adsorción .....	65

### **CAPÍTULO 3**

<b>3. RESULTADOS.....</b>	<b>81</b>
3.1 Caracterización de las muestras BR-2, BR-4 y Policía.....	81
3.2 Ensayos de adsorción.....	116

### **CAPÍTULO 4**

<b>4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>127</b>
4.1 Sobre la caracterización de muestras.....	127
4.2 Sobre los ensayos de adsorción.....	131

### **CAPÍTULO 5**

<b>5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>135</b>
--	------------

### **APÉNDICES**

### **BIBLIOGRAFÍA**

## ABREVIATURAS

ATD	Análisis térmico diferencial
CCMA	Centro de Ciencias Medioambientales
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas
DRX	Difracción de rayos X
DTG	Derivada de termogravimetría
ETSI	Escuela Técnica Superior de Ingenieros
FRX	Fluorescencia de rayos X
FTIR	Espectroscopía de absorción infrarroja por transformada de Fourier
HDTMA-Br	Bromuro de hexadecilmetilamonio
ICP Plasma	Espectroscopía de plasma (Inductivity coupled plasma)
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión
TG	Termogravimetría
UV/VIS	Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible

## SIMBOLOGÍA

$C_{\text{absorbida}}$	Concentración de fenol absorbida
$C_{f-zm}$	Concentración final de fenol en zeolita modificada
$C_{f-zn}$	Concentración final de fenol en zeolita natural
$C_i$	Concentración inicial de fenol
CIC	Capacidad de intercambio catiónico
$\text{cm}^{-1}$	unidades de vibraciones de enlaces moleculares
$\text{m}^2/\text{g}$	unidades de absorción en superficie
$\text{meq}/100 \text{ g}$	miliequivalentes por cada cien gramos
$\text{mg}/\text{g}$	unidades de capacidad de adsorción de fenol en zeolita
$\text{mg}/\text{l}$	unidades de concentración en soluciones
mM	unidades de concentración (molar)
N	unidades de concentración (normal)
t	toneladas métricas

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1.1: Esquema de las moléculas que forman una celda unitaria de una mordenita .....	8
Figura 1.2: Estructura de una zeolita faujasita.....	11
Figura 1.3: Unidades secundarias de construcción, SBU .....	12
Figura 1.4: Esquemización tridimensional de la estructura cristalina de una mordenita .....	18
Figura 1.5: Espaciamiento de anillos de la estructura cristalina de una mordenita .....	19
Figura 1.6: Isotermas de intercambio iónico.....	28
Figura 1.7: Columna estratigráfica simplificada del grupo Chongón .....	31
Figura 1.8: Mapa de ubicación de las ciudades del Ecuador y Formación Cayo.....	32
Figura 1.9: Ubicación de las muestras en estudio.....	34
Figura 2.1: Esquema de la metodología empleada en la experimentación .....	42
Figura 2.2: Muestra BR-4 llevada a partículas finas para su uso en caracterización y adsorción.....	45
Figura 2.3: Esquema de: a) un catión de HDTMA, b) una molécula de HDTMA-Br .....	47
Figura 2.4: Esquema de la estructura química del fenol .....	48
Figura 2.5: Espectrómetro de fluorescencia de rayos X.....	51
Figura 2.6: Instrumento de medición de granulometría.....	53
Figura 2.7: Difractómetro de rayos X .....	57
Figura 2.8: Espectroscopio de absorción de infrarrojos .....	59
Figura 2.9: Equipo TG/ATD: a) completo, b) sistema de medición de masa, c) caña y muestras .....	61
Figura 2.10: Microscopio electrónico de transmisión .....	62
Figura 2.11: Preparación de muestras .....	63
Figura 2.12: Preparación de las muestras para medición en microscopio electrónico de barrido.....	65
Figura 2.13: Microscopio electrónico de barrido.....	65
Figura 2.14: Pasos realizados en la medición de la capacidad de intercambio catiónico.....	69

Figura 2.15: Oxidación del compuesto HDTMA-Br de los lavados realizados para CIC.....	72
Figura 2.16: Fenómenos de adsorción por medio del recubrimiento de HDTMA.....	77
Figura 2.17: Espectrómetro de absorción UV/Visible.....	80
Figura 3.1: Difractograma de la muestra BR-2.....	84
Figura 3.2: Difractograma de la muestra BR-4.....	85
Figura 3.3: Difractograma de la muestra Policía.....	88
Figura 3.4: Espectrografía de absorción infrarroja de la muestra BR-2.....	95
Figura 3.5: Espectrografía de absorción infrarroja de la muestra BR-4.....	95
Figura 3.6: Espectrografía de absorción infrarroja de la muestra Policía.....	96
Figura 3.7: Gráfico de termogravimetría(TG) de las muestras.....	97
Figura 3.8: Gráfico de termogravimetría (dTG) de las muestras.....	98
Figura 3.9: Gráfico de análisis térmico diferencial (ATD) de las muestras.....	99
Figura 3.10: Fotografías de microscopía electrónica de barrido para la muestra BR-2.....	102
Figura 3.11: Fotografías de microscopía electrónica de barrido para la muestra BR-4.....	103
Figura 3.12: Fotografías de microscopía electrónica de barrido para la muestra Policía.....	106
Figura 3.13: Fotografía de microscopía electrónica de transmisión: a) BR-2, b) BR-4, y c) Policía.....	108
Figura 3.14: Distribución acumulada (línea) y distribución de frecuencias (área) de BR-2.....	109
Figura 3.15: Distribución acumulada (línea) y distribución de frecuencias (área) de BR-4.....	110
Figura 3.16: Distribución acumulada (línea) y distribución de frecuencias (área) de Policía.....	111
Figura 3.17: Análisis cualitativo de la adsorción de HDTMA en zeolita.....	117
Figura 3.18: Curva de adsorción de HDTMA en zeolita.....	119
Figura 3.19: Isotherma de adsorción de fenol en zeolita natural.....	123
Figura 3.20: Isotherma de adsorción de fenol en zeolita modificada.....	125

## ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1: Variedades de zeolitas junto a su fórmula química .....	10
Tabla 2: Clasificación estructural de las zeolitas según Meier, 1968 .....	16
Tabla 3: Características generales de las zeolitas .....	20
Tabla 4: Capacidad de intercambio iónico esperada para diferentes zeolitas naturales.....	23
Tabla 5: Descripción general de las muestras BR-2, BR-4 y Policía.....	44
Tabla 6: Compuestos usados en los ensayos de adsorción de fenol.....	46
Tabla 7: Resultados de la difracción de rayos X para la muestra BR-2 .....	83
Tabla 8: Resultados de la difracción de rayos X para la muestra BR-4 .....	86
Tabla 9: Resultados de la difracción de rayos X para la muestra Policía....	87
Tabla 10: Datos de análisis por fluorescencia de rayos X: óxidos.....	89
Tabla 11: Datos de análisis por fluorescencia de rayos X: Elementos .....	89
Tabla 12: Resultado de la relación Si/Al para las tres muestras.....	91
Tabla 13: Resultados del análisis de superficie específica de las muestras.....	112
Tabla 14: Resultado de concentraciones de Ca, K, Mg y Na de las muestras analizadas.....	113
Tabla 15: Capacidad de intercambio catiónico total de las muestras .....	115
Tabla 16: Capacidad de intercambio catiónico externa de las muestras.....	116
Tabla 17: Valores de absorbancia infrarroja para distintas concentraciones de HDTMA.....	118
Tabla 18: Resultado de concentraciones de fenol medidas por calorimetría.....	121
Tabla 19: Obtención de la cantidad de fenol absorbido en zeolita natural ..	122
Tabla 20: Obtención de la cantidad de fenol absorbido en zeolita modificada .....	124
Tabla 21: Composición mineralógica de las muestras BR-2, BR-4 y Policía.....	129

## INTRODUCCIÓN

El presente estudio pretende caracterizar una serie de muestras de zeolitas recolectadas en la región costera del Ecuador, y con esta información seleccionar una de ellas para estudiar la absorción de un contaminante orgánico. Este estudio de absorción consiste de dos fases, la primera, modifica químicamente la superficie externa de la zeolita natural, y la segunda, usa esta zeolita modificada para realizar una isoterma de adsorción con el contaminante orgánico. Estos objetivos se sintetizan en:

- Caracterizar química, física, mineralógica y morfológicamente un grupo de muestras de rocas zeolitizadas.
- Seleccionar una muestra de interés y modificar sus propiedades de adsorción por medio de un compuesto orgánico cuaternario de cadena larga.
- Estudiar los fenómenos de adsorción de fenol (contaminante orgánico) en muestras de zeolita natural y modificada.
- Establecer un análisis económico de la investigación.

Estos objetivos lograrán evaluar el comportamiento de adsorción de la zeolita natural y modificada con relación al fenol.

En el diseño de la metodología en su parte experimental abarca los estudios de caracterización y adsorción. La caracterización de las muestras de zeolita natural incluyen análisis químicos, físicos, morfológicos y mineralógicos. Se utilizaron las técnicas de difracción y fluorescencia de rayos X, espectroscopía de absorción infrarroja, superficie específica BET, microscopía electrónica de barrido y transmisión, granulometría láser y capacidad de intercambio catiónico. Todos los análisis de caracterización fueron realizados en la ciudad de Madrid en el Centro de Ciencias Medioambientales del CSIC, excepto la fluorescencia de rayos X que fue realiza en el Laboratorio Centralizado de la ETSI de Minas y la superficie específica realizada en el Centro de Ciencia de los Materiales de Madrid. Los estudios de adsorción de fenol abarcan la realización de isothermas de adsorción del compuesto modificante en zeolita natural y las isothermas de adsorción de fenol en zeolita natural y modificada. La totalidad de estos ensayos se realizaron en el Centro de Ciencias Medioambientales del CSIC de Madrid.

La tesis está dividida en 5 capítulos, los cuales en orden abarcan el marco teórico de las zeolitas; la metodología y materiales utilizados en la



investigación; la presentación de los resultados; una discusión de todos los resultados unificados; y las conclusiones y recomendaciones.

# CAPÍTULO 1

## 1. GENERALIDADES DE LAS ZEOLITAS

El presente capítulo desarrolla los fundamentos teóricos de las zeolitas, detallando sus características, propiedades, aplicaciones y mercados. Se presenta el marco geológico de la región en cuestión y se describe un estado del arte del conocimiento en Ecuador.

### 1.1 Marco Teórico

#### **Antecedentes**

El estudio de las propiedades y el comportamiento de diversos materiales y su aplicación, han permitido el avance tecnológico de las actividades humanas. Entre estos materiales, las zeolitas naturales y sintéticas presentan importantes características fisicoquímicas, y su estudio, un valioso aporte al desarrollo de aplicaciones industriales. Gran parte de estas aplicaciones se basan en la adsorción, catálisis e intercambio catiónico. Otras aplicaciones desarrolladas son: la manufacturación de papel, cementos puzolánicos, agregados ligeros, fertilizantes y acondicionadores de suelos, suplemento dietético en la nutrición animal, etc. Por sus características estructurales, las zeolitas

son utilizadas como tamices moleculares y entre sus aplicaciones como tal, están la separación de oxígeno y nitrógeno del aire, secado y purificación como adsorbentes ácido-resistentes, e intercambio iónico en procesos de eliminación de contaminantes.

Por otro lado, se han realizado importantes investigaciones sobre las zeolitas naturales y sintéticas en muchos países durante algunas décadas. Las zeolitas sintéticas, manufacturadas según las necesidades presentes, cuentan con un alto grado de pureza en su composición y por lo tanto sus estudios y resultados pueden ser generalizados. En cambio las zeolitas naturales, son minerales que entre sus constituyentes presentan además de zeolitas en sí, impurezas (cuarzo, arcillas, feldespatos, etc.) que hacen que sus estudios presenten un interés local.

En el Ecuador las investigaciones relacionadas a zeolitas se iniciaron hace unos 10 años. Desde entonces se ha proporcionado información sobre reservas explotables, características, propiedades y aplicaciones. Las zeolitas naturales son un grupo mineral que alberga a más de 40 especies distintas, y en la costa ecuatoriana existen predominantemente la heulandita, clinoptilolita y mordenita.

Actualmente existen estudios que incluyen la utilización de zeolitas en aplicaciones agrícolas y pecuarias, en la retención de algunos metales

y compuestos inorgánicos, como materiales puzolánicos para la construcción y otros. La mayor parte de estudios anteriores se han realizado con rocas zeolitizadas encontradas en afloramientos de la cordillera Chongón-Colonche en la ciudad de Guayaquil y principalmente, los ubicados en el Campus Gustavo Galindo de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL).

En septiembre del 2006, investigadores de la ESPOL, la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), continuando con proyectos de cooperación científica, realizaron la recolección de muestras de rocas zeolitizadas pertenecientes a la Formación Cayo, a lo largo de la cordillera en mención. Parte de estas muestras se han usado para el presente trabajo y se involucran en una nueva aplicación, la adsorción de contaminantes orgánicos.

En Ecuador se hace necesario contar con tecnologías alcanzables, efectivas y económicas en los temas de descontaminación, en virtud de la utilización sostenible de recursos naturales. Condiciones de gran disponibilidad de zeolitas, bajo costo de producción y crecientes contaminaciones de una variedad de compuestos en aguas y suelo ecuatoriano, han motivado el desarrollo de la presente investigación, que pretende dar un primer paso en el conocimiento de los efectos de

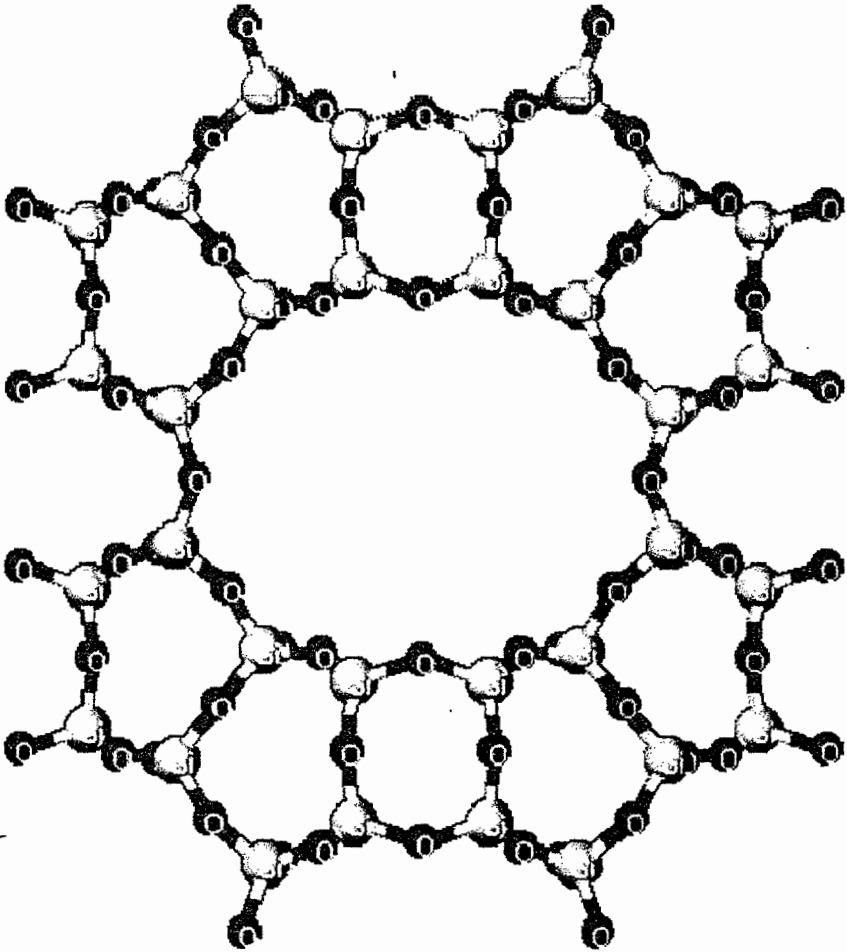
las zeolitas ecuatorianas en procesos de adsorción de contaminantes orgánicos.

### **Definición de Zeolita**

En 1998, La International Mineralogical Association (COOMBS et al., [12]) define a una zeolita como una sustancia cristalina con una estructura caracterizada por una red de tetraedros entrelazados, los cuales consisten de cuatro átomos de oxígeno que rodean a un catión. Esta red contiene cavidades abiertas en forma de canales y cajas. Estas cavidades usualmente están ocupadas por moléculas de H<sub>2</sub>O y otros cationes que comúnmente son intercambiables. Los canales son lo suficientemente amplios para permitir el paso de distintas especies. En la fase hidratada de este mineral la deshidratación ocurre a temperaturas por debajo de los 400 °C y su rehidratación es reversible.

Además, Ming y Dixon, [19], observando los elementos constituyentes de las zeolitas la describen como alumino-silicatos hidratados con cationes alcalinos y alcalino-térreos que poseen una estructura tridimensional (tectosilicatos). La carga negativa creada por el reemplazo de Si<sup>4+</sup> por Al<sup>3+</sup> en la estructura tetraédrica es equilibrada por cationes (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>). Estas cargas se sitúan a lo largo de los canales y cavidades de la estructura.

La figura 1-1 muestra de forma esquemática una celda unitaria de zeolita. Esta representación muestra una estructura formada sólo por átomos de silicio sin el reemplazo de éstos por átomos de aluminio.



Tomado de <http://crystals.ethz.ch/IZA-SC/3D-images/FWviewer.php#>

**Figura 1.1:** Esquema de las moléculas que forman una celda unitaria de una mordenita

Dado que se conocen más de 40 especies de zeolitas (ver tabla 1) y éstas presentan diferencias tanto por su estructura cristalina como por sus cationes asociados, una fórmula general que defina en su conjunto a una zeolita, se puede expresar como:



Donde:

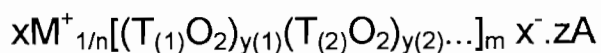
$$0.0 \leq x \leq 0.5z$$

$$0.0 \leq y \leq 0.25z$$

$$0.12 \leq x+2y \leq 0.5z$$

$$0.29 \leq n \leq 1.33z$$

La fórmula química de la celda unitaria de una zeolita según la más reciente definición puede escribirse como:



Donde:

M: catión de valencia n ( $x > 0$ )

T: T(1), T(2),.....: elementos del esqueleto cristalino

A: agua, moléculas diversas, pares iónicos ( $z > 0$ )

y esta fórmula resulta más completa, respondiendo mejor a los conocimientos científicos actuales. (GIANNETTO G. et al., [14]).

**TABLA 1**  
**VARIEDADES DE ZEOLITAS JUNTO A SU FÓRMULA QUÍMICA**

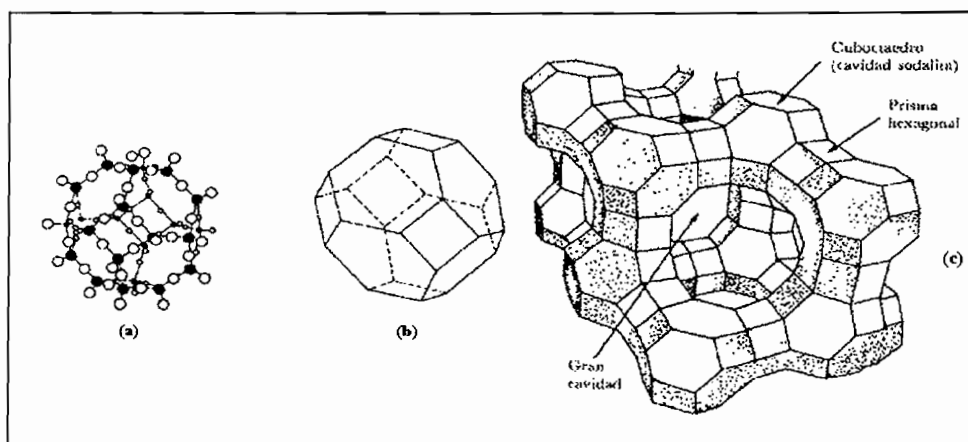
Zeolita	Fórmula Química	Zeolita	Fórmula Química
Natrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Herschelita	$(\text{Ba}, \text{K})_1\text{-}2(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{16}(\text{OH})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Chabazita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Amicita	$\text{K}_2\text{Na}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Heulandita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Levyna	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Estilbita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_13\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$	Maricopaita	$\text{Pb}_7\text{Ca}_2\text{Al}_{12}\text{Si}_{36}\text{O}_{100}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$
Harmotoma	$(\text{Ba}, \text{K})_1\text{-}2(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{16}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Mazzita	$\text{K}_2\text{CaMg}_2(\text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_7\cdot 28\text{H}_2\text{O}$
Analcima	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\cdot \text{H}_2\text{O}$	Merlinoita	$(\text{K}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{Ba})_7\text{Si}_{23}\text{Al}_9\text{O}_{64}\cdot 23\text{H}_2\text{O}$
Laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Mesolita	$\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Barrerita	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Montesommaita	$(\text{K}, \text{Na})_9\text{Al}_9\text{Si}_{23}\text{O}_{64}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Bellbergita	$(\text{K}, \text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Ca}, \text{Na})_4\text{Al}_{18}\text{Si}_{18}\text{O}_{72}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Bikitaita	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_5\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}\cdot 30\text{H}_2\text{O}$
Boggsita	$\text{Ca}_8\text{Na}_3(\text{Si}, \text{Al})_9\text{O}_{192}\cdot 70\text{H}_2\text{O}$	Paranatrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Brewsterita	$(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Paulingita	$(\text{K}, \text{Na})_2\text{Ca}(\text{Si}_{13}\text{Al}_4)\text{O}_{34}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_2\text{-}3\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Perialita	$\text{K}_9\text{Na}(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Cowlesita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 5\text{-}6\text{H}_2\text{O}$	Phillipsita	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_1\text{-}2(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{16}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Dachiardita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_5\text{Al}_{10}\text{Si}_{38}\text{O}_{96}\cdot 35\text{H}_2\text{O}$	Pollucita	$(\text{Cs}, \text{Na})_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot \text{H}_2\text{O}$
Edingtonita	$\text{BaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Escolecita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Epistilbita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sodio dachiardita	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)_4\text{-}5\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{96}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$	Estellerita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Faujasita	$(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Tetranatrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ferrierita	$(\text{Na}, \text{K})_2\text{Mg}(\text{Si}, \text{Al})_3\text{O}_{36}(\text{OH})\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Thomsonita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Garronita	$\text{Na}_2\text{Ca}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_{20}\text{O}_{64}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$	Tschernichita	$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}_6\text{Al}_6)\text{O}_{16}\cdot 4\text{-}8\text{H}_2\text{O}$
Gismondita	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Wairakita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Gmelinita	$(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Wellsita	$(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Gobbinsita	$\text{Na}_4(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}_2)\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Willhendersonita	$\text{KCaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Gonnardita	$\text{Na}_2\text{CaAl}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Yugawaralita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Goosecreekita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$		



### Estructura de las Zeolitas.

Las zeolitas son sólidos que presentan estructuras porosas. Estas estructuras se presentan en forma cristalina. De forma general una estructura cristalina se puede definir como el arreglo espacial de los átomos en la celda unitaria y su relación entre ellos, esto significa las distancias y los ángulos interatómicos.

Una esquematización elemental de la estructura cristalina de una zeolita tipo faujasita es como la que se muestra en la figura 1.2.

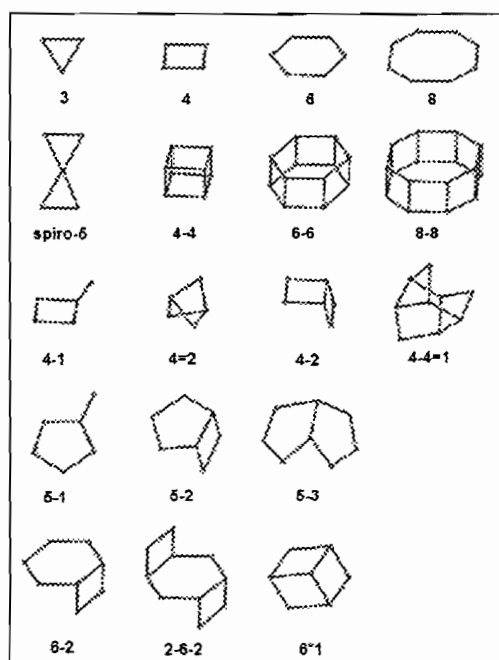


**Figura 1.2: Estructura de una zeolita faujasita. (b) representación simplificada del cuboctaedro (a), en el que aparecen los átomos de oxígeno (o) y los de aluminio o silicio (\*). Estos cuboctaedros unidos forman a la zeolita faujasita (c)**

En las zeolitas la unidad estructural básica o "unidad primaria de construcción" es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente de Si y Al. Estos

átomos se representan con la letra T, así ésta configuración se escribe como  $TO_4$ .

Las unidades estructurales comunes o "unidades secundarias de construcción" (SBU por sus siglas en inglés) son concepciones teóricas que permiten visualizar más fácilmente una estructura espacial continua. Estas unidades secundarias que pueden contener hasta 16 átomos T son resultado de considerar que la estructura de una celda unitaria de la zeolita ésta formada de un solo tipo de éstas. La figura 1.3 muestra un registro de las unidades secundarias de construcción.



**Figura 1.3: Unidades secundarias de construcción, SBU**

La Asociación Internacional de Zeolitas (IZA por sus siglas en inglés) por medio de su Comisión de Estructuras, (BAERLOCHER et. al, [2]), propone en el 2001 un documento llamado *Atlas of Zeolite Framework Types* y designa los nombres de las distintas especies de zeolitas con tres letras mayúsculas. En este documento las estructuras tipo no dependen de la composición, distribución de especies químicas (Si, Al, P, Ga, Ge, B, Be, etc.) en los tetraedros, dimensiones de la celda o simetría. Las estructuras interrumpidas se indican con un guión que precede a las tres letras código.

Los parámetros que definen las estructuras de una zeolita son: su máxima simetría topológica, tetraedros topológicamente diferentes (átomos T), el número de tetraedros por celda unitaria y el máximo punto de simetría de los respectivos sitios T. Otros parámetros importantes son: la densidad estructural, definida como número de átomos T por  $1000 \text{ \AA}^3$ ; el lazo de configuración de átomos T, que muestra el número de anillos de dos o cuatro miembros ligados a un átomo T; la secuencia de coordinación, que permite obtener información de cómo los átomos T se conectan con los átomos T vecinos, y estos con los siguientes y así sucesivamente; y, *los canales*, atendiendo a la dirección relativa a los ejes de la estructura, números de átomos T y O (oxígeno) que forman el anillo y controlan la

difusión, y el diámetro cristalográfico libre de los canales en ángstroms.

### **Clasificación Estructural de las Zeolitas**

A lo largo del tiempo se han propuesto distintas clasificaciones de las zeolitas de acuerdo al entendimiento de su estructura cristalina. La primera clasificación fue propuesta por W. L. Bragg, en 1937, quien las dividió en tres grupos de acuerdo a su hábito cristalino:

- Estructura tridimensional con enlace uniforme en cada dirección.
- Estructura laminar con capas de aluminosilicato débilmente enlazadas entre sí.
- Estructura fibrosa con enlaces débiles entre las cadenas.

Esta clasificación no tuvo mayor aceptación, pues el hábito cristalino de una zeolita no necesariamente se corresponde con su estructura interna. Un ejemplo de esto es la zeolita tipo erionita, que presenta un hábito de fibras aunque su estructura cristalina es tridimensional. En 1968, W. M. Meier, [18], por medio de estudios cristalográficos, y basado en la existencia de 8 unidades secundarias de construcción propuso una clasificación estructural de las zeolitas. Esta clasificación se muestra en la tabla 2.

En la actualidad, la Asociación Internacional de Zeolitas propone una nueva clasificación basándose solamente en la topología idealizada de la estructura, ignorándose la relación Si/Al, los cationes y las moléculas de agua presentes en los canales zeolíticos. Esta clasificación aparece en la quinta edición de Atlas of Zeolite Framework Types.

**TABLA 2**  
**CLASIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS ZEOLITAS SEGÚN MEIER,**  
**1968**

<b>ZEOLITAS</b>	<b>TO<sub>4</sub></b>	<b>Si/Al</b>	<b>ZEOLITAS</b>	<b>TO<sub>4</sub></b>	<b>Si/Al</b>
<b>Grupo C4</b>			<b>Grupo C4-C4</b>		
<b>Grupo de la Filipsita</b>			<b>Grupo de la Analcita</b>		
Li-ABW	8		Analcita	48	
Filipsita	16		Leucita	48	1-3
Harmotoma	16		Wairakita	48	
Gismondita	16		Pollucita	48	
Na-P	16		A	192	
Amicita	16	1-3			
Garronita	16		<b>Grupo C5-T1</b>		
Yugawaralita	16		<b>Grupo de la Mordenita</b>		
Merlinoita	32		Bikitaita	9	
			Deschiardita	24	
<b>Grupo C4=T1</b>			Epistilbita	24	
<b>Grupo de la Natrolita</b>			Ferrierita	36	4-7
Edingtonita	10		Mordenita	48	
Gonnardita	20		ZSM-5	96	< 20
Thomsonita	40	1-2	ZSM-11	96	
Natrolita	40				
Scolecita	40		<b>Grupo C6-C6</b>		
Mesolita	120		<b>Grupo de la Faujasita</b>		
			Linde	24	
<b>Grupo C6</b>			Rho	46	
<b>Grupo de la Chabazita</b>			ZK5	96	1-3
Sodalita	12		Faujasita	192	
Cancrinita	12		Paulingita	672	
Ofertita	18		Linde N	768	
Losod	24				
Gmelinita	36		<b>Grupo C4-C4=T1</b>		
Liotita	36	2,5-4	<b>Grupo de la Heulandita</b>		
Chabazita	36		Brewsterita	16	2,5-5
Mazzita	36		Heulandita	36	
Heroinita	36		Stilbita	72	
Aghatita	48		Stellerita	72	
Levynita	54		Barretita	72	
<b>Grupo C8</b>					
<b>Grupo de la Laumontita</b>					
Laumontita	24	1-2			

Fuente: W. M. Meier, 1968

Dada la diversidad de estructuras cristalinas de las zeolitas, a modo de ejemplo, se presenta a continuación la descripción de la zeolita tipo

**mordenita**, constituyente principal de las rocas zeolitizadas del presente proyecto de investigación.

### **Estructura de la Mordenita (MOR)**

La mordenita natural es una zeolita de estructura ortorrómbica, de poro pequeño y con parámetros de celda:

$$a = 18.052 - 18.168, \quad b = 20.404 - 20.527, \quad c = 7.501 - 7.537.$$

Su estructura fue determinada por Meier, [18]. La fórmula química es:

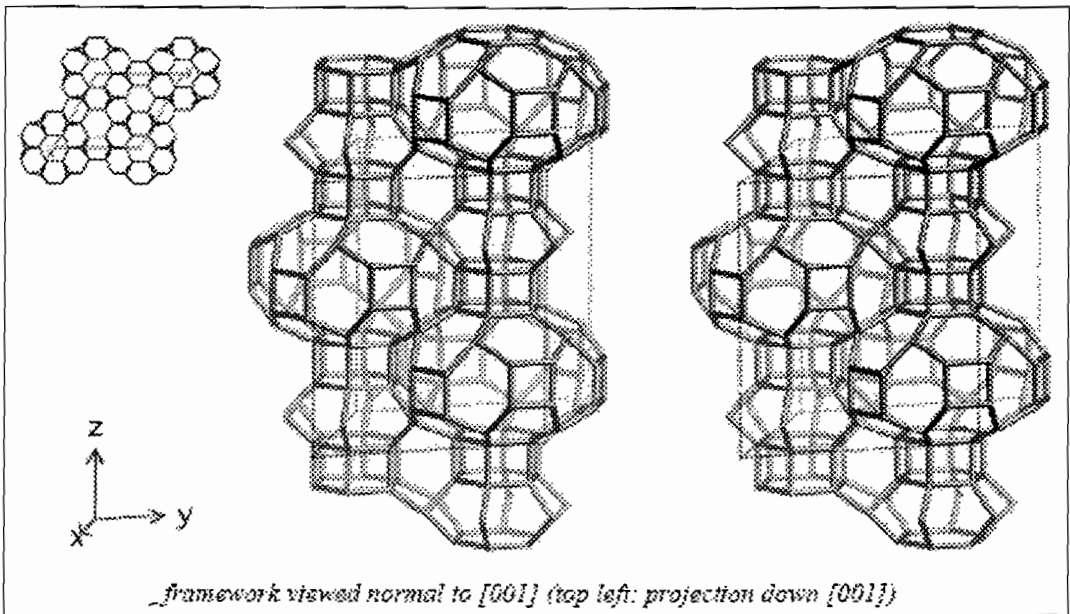


Según la clasificación de Meier, la mordenita pertenece al grupo estructural C5-T1. La construcción de su estructura puede visualizarse a través de unidades básicas formadas por anillos de cinco tetraedros unidos entre sí por anillos de cuatro tetraedros. La unión de estas unidades básicas forman cadenas que al combinarse entre si originan láminas características. La combinación de estas láminas genera la estructura tridimensional de la mordenita. Ver figura 1.4.

La unión de las cadenas conduce a la formación de dos sistemas de canales de abertura elíptica que se interceptan entre sí (BAERLOCHER et. al, [2]):

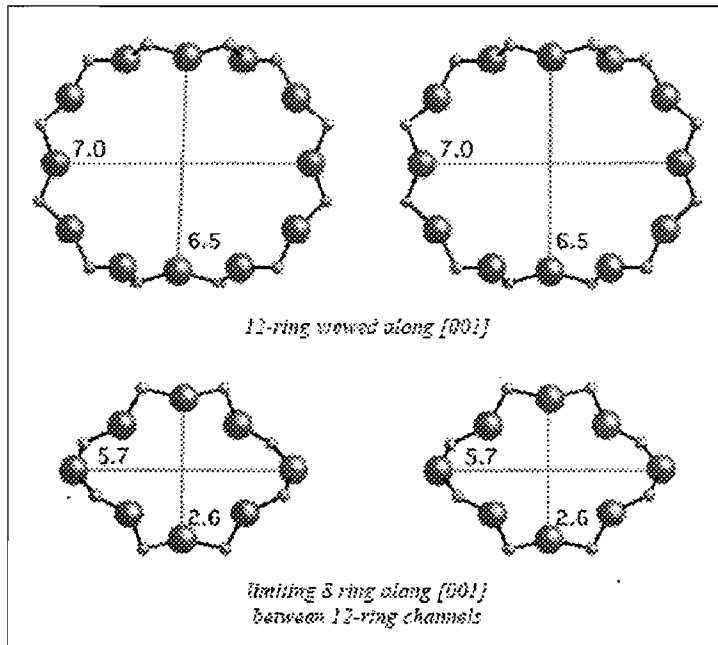
Un sistema de canales grandes, paralelo al eje c, al cual se ingresa por anillos de 12 átomos de oxígeno con un diámetro de 6,5 x 7,0 Å.

Un sistema de canales pequeños, paralelo al eje b, al cual se penetra por anillos de 8 átomos de oxígeno con un diámetro de 2,6 x 5,7 Å. Ver figura 1.5.



**Figura 1.4: Esquematización tridimensional de la estructura cristalina de una mordenita**





**Figura 1.5: Espaciamiento de anillos de la estructura cristalina de una mordenita**

### Propiedades de las zeolitas

Según Breck, [9], las zeolitas son caracterizadas por las siguientes propiedades:

- Alto grado de hidratación.
- Baja densidad y un gran volumen de vacíos cuando es deshidratado.
- La estabilidad de su estructura cristalina cuando se deshidrata.
- Las propiedades de intercambio del catión.
- Presenta canales moleculares uniformes clasificados en los cristales deshidratados.

- Por su capacidad de absorber gases y vapores.
- Por sus propiedades catalíticas.

Algunas características generales de las zeolitas se resumen en la tabla 3. Estas características dependen esencialmente de la estructura y de la composición química de los sólidos. (REED et. al, [24])

**TABLA 3**  
**CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS ZEOLITAS**

<b>Características generales de las zeolitas</b>
Diámetro de poro: 2 a 12 Å Diámetro de cavidades: 6 a 12 Å Superficie interna: varios cientos de m <sup>2</sup> /g Capacidad de intercambio catiónico: 0 a 650 meq/100 g Capacidad de adsorción: < 0,35 cm <sup>3</sup> /g Estabilidad térmica: 200 °C hasta más de 1000 °C

La descripción de algunas propiedades físicas y químicas se presenta a continuación.

**Propiedades mecánicas:** son resistentes a la pulverización, tienen baja resistencia al desgaste por fricción (abrasión) y no se convierten en terrones. Tienen un bajo peso volumétrico (menor de 1,7 – 1,8 g/cm<sup>3</sup>). (PAÉZ et al.,[23]).

**Deshidratación e hidratación:** la deshidratación y la hidratación de estos minerales no producen cambios en su estructura, por lo que pueden llenarse de líquidos o gases en ciclos repetidos. (PAÉZ et al., [23]).

**Estabilidad térmica:** la estabilidad térmica de las zeolitas varía a lo largo de la temperatura. La temperatura de descomposición de zeolitas con contenidos bajos en silicio es alrededor de 700 °C, mientras que zeolitas completamente silíceas, son estables hasta 1300 °C.

**Estabilidad química:** las zeolitas bajas en silicio son inestables en medio ácido, mientras que las de contenido alto son estables en medio ácido caliente, pero no en soluciones básicas. Zeolitas bajas en silicio son hidrofílicas, mientras las de contenido alto son hidrofóbicas y la transición ocurre alrededor de una razón Si/Al de 10.

**Selectividad catiónica:** La concentración catiónica, localización y selectividad de intercambio varían significativamente con la relación Si/Al y juegan un importante rol en aplicaciones de adsorción, catálisis e intercambio catiónico. Así mientras la concentración de sitios ácidos decrecen con el aumento de la relación Si/Al, los coeficientes de fuerza ácida y actividad de protones se incrementan con la disminución de esta relación. Las zeolitas también se caracterizan por

la propiedad de que su superficie interna es altamente accesible y se puede componer de más del 98 % del área de superficie total. Las áreas superficiales son típicamente del orden de 300 a 700 m<sup>2</sup>/g.

**Propiedades catalizadoras:** las zeolitas pueden ser catalizadores ácidos sólidos. Pueden funcionar como un ácido fuerte (aunque se mantienen como sólidos) cuando la hidratación sustituye un hidrógeno por un electrón de valencia adicional, o por intercambio isoelectrónico de silicio por aluminio. (SERVIN, [25]).

**Propiedades de intercambio catiónico:** debido a su rígida estructura tridimensional, las zeolitas no sufren ningún cambio dimensional apreciable durante el intercambio catiónico. El comportamiento que presentan las zeolitas, frente al intercambio catiónico, dependen en particular de:

1. la naturaleza de las especies catiónicas, la carga y el tamaño del catión (anhidro e hidratado);
2. la temperatura;
3. la concentración de las especies catiónicas en solución;
4. la especie aniónica asociada al catión en solución;
5. el solvente (la mayoría de los intercambios se realizan en medio acuoso; sin embargo, algunos trabajos reportan solventes orgánicos);

6. las características estructurales de la zeolita.

El intercambio catiónico, en algunos casos, está acompañado de importantes modificaciones en estabilidad, capacidad de adsorción, selectividad y propiedades catalíticas. (GIANNETTO G. et al., [14]). La tabla 4 muestra la capacidad de intercambio catiónico esperada para diferentes zeolitas naturales, expresada en miliequivalentes por gramo de zeolita.

**TABLA 4**  
**CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO ESPERADA PARA**  
**DIFERENTES ZEOLITAS NATURALES**

<b>Zeolita natural</b>	<b>CIC* (meq/g)</b>
Analcima	4,5
Chabacita	3,9
Clinoptilolita	2,2
Faujasita	3,6
Heulandita	3,2
Laumontita	4,3
Mordenita	2,2
Natrolita	5,3
Filipsita	4,5

\* CIC: Capacidad de intercambio catiónico.

**Propiedades de adsorción:** las zeolitas cristalinas son los principales minerales adsorbentes. Los grandes canales centrales de entrada y las cavidades de las zeolitas se llenan de moléculas de agua que forman las esferas de hidratación alrededor de dos cationes

cambiables. Si el agua es eliminada y las moléculas tienen diámetros seccionales suficientemente pequeños para que estas pasen a través de los canales de entrada entonces son fácilmente fijados en los canales deshidratados y cavidades centrales. Las moléculas demasiado grande no pasan dentro de las cavidades centrales y se excluyen dando origen a la propiedad de tamiz molecular una propiedad de las zeolitas. (SERVIN, [25]).

### **Intercambio catiónico y adsorción**

Este apartado resulta de gran importancia citarse en detalle debido a que la investigación se efectúa en este campo.

***Intercambio y selectividad iónica:*** El intercambio iónico es una de las propiedades más importantes de las zeolitas debido a que por un lado se pueden llevar a cabo modificaciones de las zeolitas, para cambiar sus propiedades superficiales (afinidad por compuestos orgánicos) y por otro lado, esta propiedad de intercambio iónico es útil en más de un proceso industrial, en la agricultura, en la acuicultura y en usos ambientales. El comportamiento del intercambio iónico en una zeolita depende de:

- La topología de la red
- El tamaño del ión y su carga

- La densidad de carga de la zeolita
- La concentración del electrolito en solución.

Para un intercambio iónico binario en el que se involucran los iones  $A^{X_A+}$  y  $B^{X_B+}$  la reacción química se puede expresar de la siguiente forma:



Donde:

A y B: Cationes de intercambio,

$X_A$  y  $X_B$ : Cargas de los cationes de intercambio A y B,

z y s: Cationes en el material sólido (zeolita) y en solución, respectivamente.

Los aniones también están presentes en la solución acuosa y mantienen la electroneutralidad en dicha fase.

El equilibrio de intercambio binario se describe mediante isoterms de intercambio, las cuales se construyen al graficar la concentración en el equilibrio del ión que se intercambia y que se encuentra en solución como una función de la concentración en el equilibrio de este mismo

ión en la zeolita, para una temperatura constante y a una determinada concentración del ión en solución. Para elaborar una isoterma comúnmente se grafica la fracción equivalente del ion de intercambio en solución como una función de la fracción equivalente del mismo en la zeolita. Las fracciones equivalentes de cationes que se intercambian en la solución y en el sólido,  $A_s$  y  $A_z$  se definen de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$A_s = \frac{x_A \cdot m_{s(A)}}{x_A \cdot m_{s(A)} + x_B \cdot m_{s(B)}}$$

$$A_z = \frac{equiv_{(A)}}{equiv_{totales}}$$

Donde:

$M_{s(A)}$  y  $m_{s(B)}$ : molalidad de los iones A y B de la solución en el equilibrio,

$\bar{equiv}$ .: Se refiere al número de equivalentes intercambiados del ión A en la zeolita con respecto a los equivalentes totales que posee dicha zeolita

El parámetro  $\alpha_{AB}$  indica la preferencia que tiene la zeolita por el catión que originalmente está en ella (por ejemplo el sodio para el caso de una zeolita sódica) y se expresa como:



$$\alpha_{AB} = \frac{([A_z][B_s])}{([B_z][A_s])},$$

Donde:

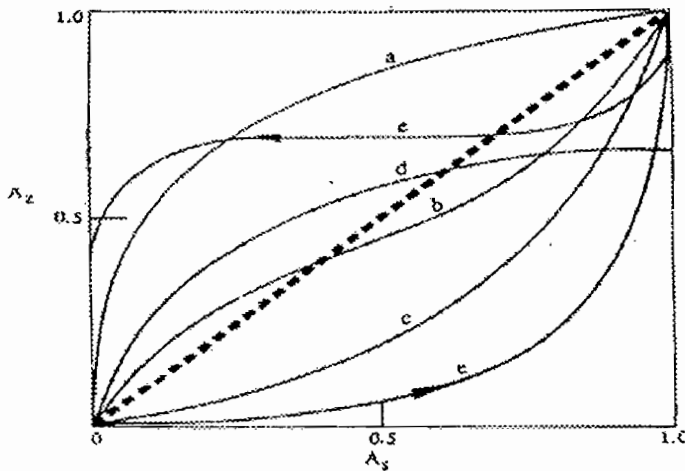
- $\alpha_{AB}$ : Parámetro que indica preferencia que tiene zeolita por catión que originalmente está en ella,
- $A_z, B_z$ : Fracción equivalente de cationes A y B que se intercambian en fase sólida (zeolita)
- $A_s, B_s$ : Fracción equivalente de cationes A y B que se intercambian en solución.

Este factor puede variar con la temperatura y la concentración.

Tratándose de un intercambio iónico ideal la gráfica de  $A_z$  vs.  $A_s$  es una línea recta diagonal, sin embargo a menudo se presentan comportamientos como los de la figura 1.6, en donde cada uno de ellos implica lo siguiente:

- Si el factor de separación  $\alpha_{AB} > 1$ , la zeolita tiene preferencia por el catión que está originalmente en solución.
- La selectividad varía con el grado de intercambio resultando una isoterma de tipo sigmoideal.

- c) Si el factor de separación  $\alpha_{AB} < 1$ , la zeolita no tiene preferencia por el catión que está originalmente en solución.
- d) La zeolita no ha alcanzado un intercambio completo por efecto de tamizado de los iones.
- e) Este comportamiento es poco común, debido a que durante el proceso de intercambio iónico se forman dos fases de zeolita produciéndose un efecto de histéresis.
- f) La línea punteada representa el comportamiento de un intercambio ideal.



**Figura 1.6: Isotermas de intercambio iónico**

**Capacidad de intercambio catiónico:** El cociente Si/Al determina la capacidad total de intercambio (meq/g) en una zeolita y se determina fácilmente contando el número de átomos de aluminio en la celda unidad ( $N^{Al}$ ) según la ecuación siguiente:

$$C = \frac{N_{Al}}{N_{Av} \rho V_c}$$

Donde:

$N_{Av}$ : es el número de Avogadro,

$N^{Al}$ : número de átomos de aluminio en celda unidad,

$\rho$ : densidad de la zeolita, expresado en gramos por centímetro cúbico, y

$V_c$ : volumen de la celda unidad, expresado en centímetros cúbicos.

La relación se basa en el hecho de que  $N^{Al}/N_{Av}$  es el número total de equivalentes de cationes intercambiables por celda unidad y  $\rho V_c$  es la masa de la celda unidad. Por lo tanto la capacidad de intercambio iónico esperada para las zeolitas naturales está en función de la densidad de carga de la estructura aniónica de la zeolita, es decir del grado de sustitución del  $Al^{3+}$  por el  $Si^{4+}$  en la red cristalina. Entre mayor sea dicha sustitución mayor será la cantidad de cationes necesaria para mantener la electroneutralidad y por lo tanto se tendrá una alta capacidad de intercambio iónico.

## 1.2 Marco Geológico de la región costera del Ecuador

La región costera ecuatoriana se localiza al oeste de la Cordillera de los Andes. Está compuesta por un basamento de rocas basálticas (Fm. Piñón), sobre la cual se han depositado formaciones geológicas de origen marino y posteriormente formaciones recientes de origen sublitoral-continental.

Un levantamiento tipo horst dio lugar a la formación de la Cordillera Chongón-Colonche, llevando a la superficie rocas basálticas de la Formación Piñón (antiguo piso oceánico) y rocas detríticas del Grupo Chongón.

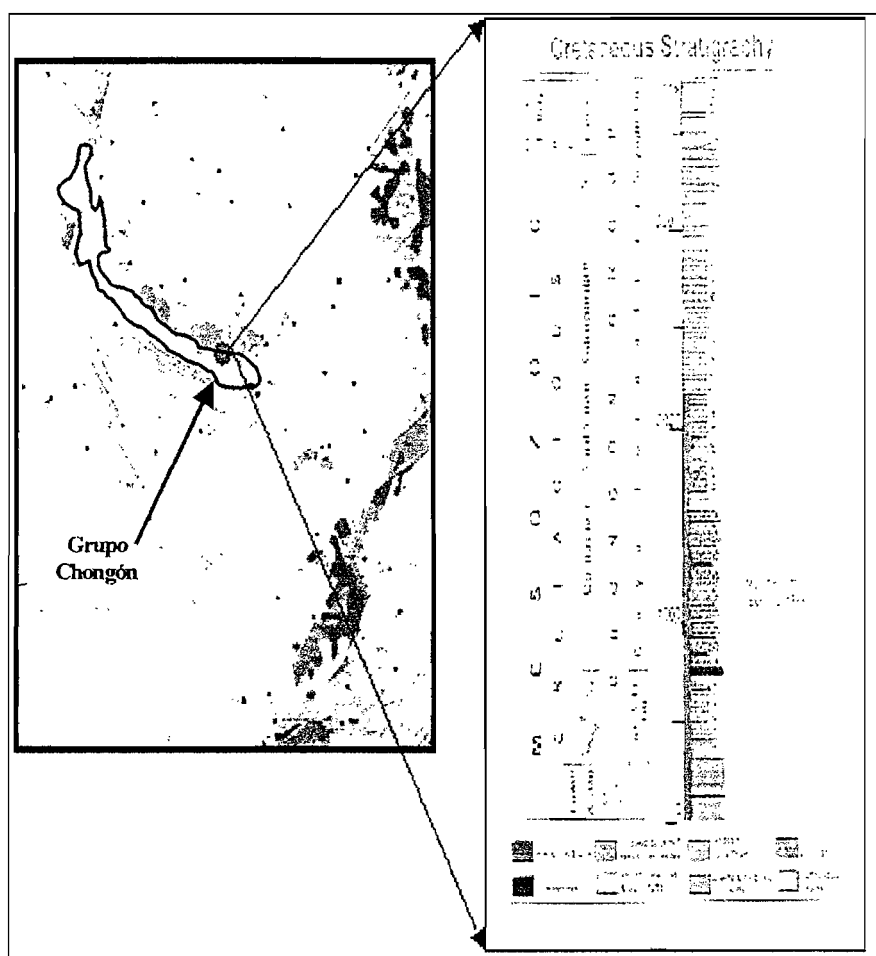
El Grupo Chongón consiste de una gran secuencia (cerca de 3000 m) de sedimentos marinos y volcanoclásticos. Este grupo reemplaza a la Serie de Chongón (BRISTOW, HOFFSTETTER, [11]).

### Grupo Chongón

El Grupo Chongón fue propuesto por Benítez, [5], y simplificado por Aleman, [1], agrupa a las formaciones Calentura, Cayo y Guayaquil. En la figura 1.7 se muestra una esquematización del Grupo Chongón y su columna estratigráfica simplificada.

**La Formación Calentura:** Aleman, [1], debido a su litología diferenciable, extensa distribución y posibilidad de cartografía, eleva el

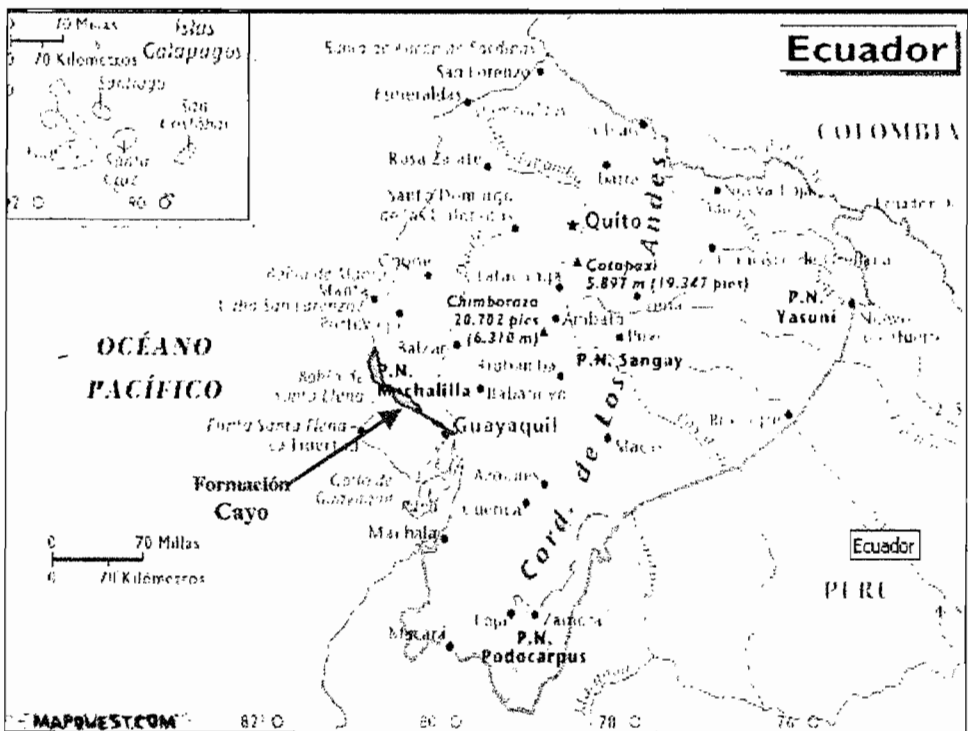
Miembro Calentura al rango de formación, como fue propuesto en 1973 por Faucher y Savoyat, [13]. Esta formación presenta calizas grises oscuras a negras con interestratificaciones finas de tobas calcáreas de lapilli e interestratificados con margas en estratos delgados a medios, de tobas lapilli de grano grueso. La parte superior de la Formación Calentura está conformada por lutitas tobáceas y tobas lapilli de la Formación Cayo.



Fuente: Aleman A., 1999.

**.Figura 1.7: Columna estratigráfica simplificada del grupo Chongón**

**La Formación Cayo:** Este nombre se propuso en 1942 por Olsson, [22], para describir una sucesión potente (más de 3000 m en promedio) de color gris oscuro a gris verdoso, rítmicamente estratificado en un macizo de lutitas tobáceas e interestratificados de tobas lapilli con conglomerados volcanoclásticos y brechas que aflora cerca de Puerto Cayo. Está formada por brechas volcanoclásticas estratificadas en aglomerados y macizos muy gruesos que cambian hacia el techo a rocas turbidíticas volcanoclásticas, principalmente areniscas y lutitas tobáceas silicificadas (BENITEZ, S., [3], [4]). La Formación Cayo puede ser observada en la figura 1.8.



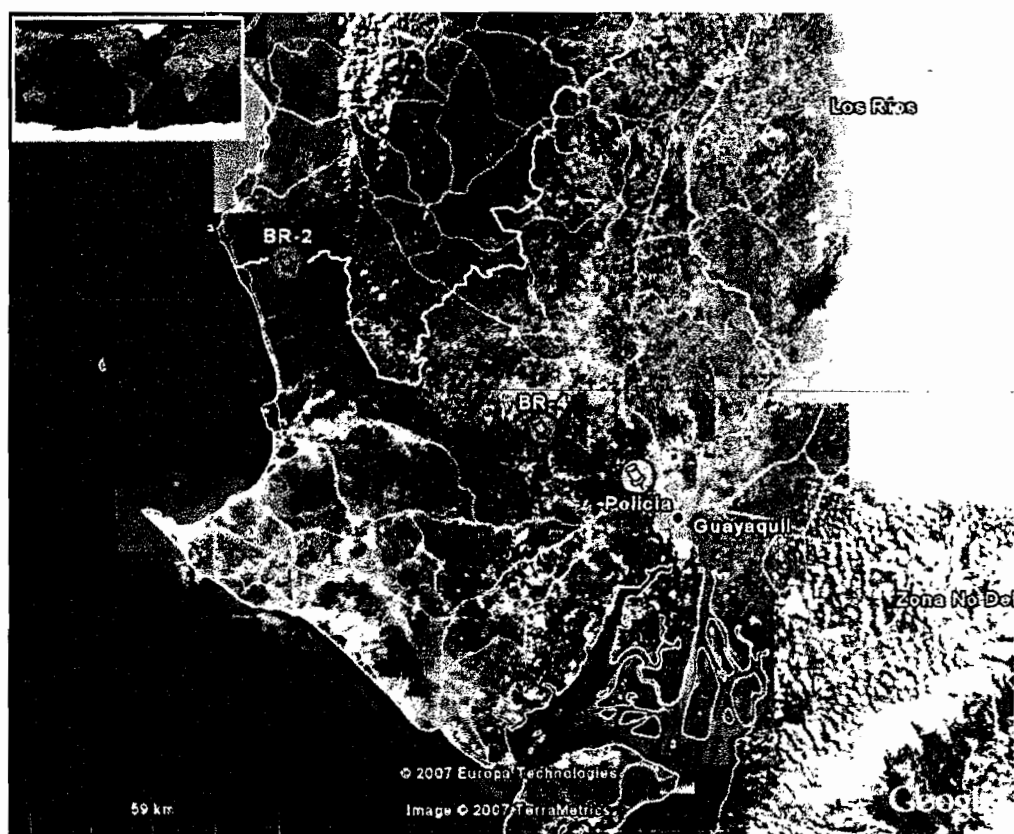
Fuente: Mapquest.com

**Figura 1.8:** Mapa de ubicación de las ciudades del Ecuador y Formación Cayo.

**La Formación Guayaquil:** El nombre de "Miembro de Guayaquil" fue dado por los científicos Sinclair y Berkey (1924) para describir la parte superior de la "Formación cretácica del litoral". En 1975, Bristow, [10], la consideró como un Miembro de la Formación Cayo. Según Aleman, [1], esta unidad debe llevarse al rango de Formación. Comprende una secuencia de capas delgadas en un macizo de chert negro brillante y tobas silicificadas oscuras, lodolitas duras y areniscas volcanoclásticas, con estratificaciones delgadas de lutitas duras, negras (BRISTOW, HOFFSTETTER, [11]).

### **Ubicación de las Muestras**

Las muestras seleccionadas se encuentran ubicadas sobre la cordillera Chongón-Colonche, y que pertenecen a la Formación Cayo. Una visualización espacial de la geografía de la Provincia del Guayas y la ubicación de los puntos donde se recolectaron las muestras se muestra en la figura 1.9.



Fuente: Google Earth.

*Figura 1.9: Ubicación de las muestras en estudio*

### 1.3 Estado del arte en el conocimiento y aplicaciones de las zeolitas en Ecuador

Desde 1954, las zeolitas naturales han sido objeto de un gran número de investigaciones en el mundo científico-tecnológico por sus excepcionales y diversas aplicaciones, y en este corto espacio de tiempo, se han publicado más de 20000 artículos y 2000 patentes que se refieren a su síntesis, propiedades, estructuras y aplicaciones.



Hasta mediados de los años 90 en Ecuador no se tenía conocimiento de la existencia de yacimientos potenciales de zeolitas y menos aún de sus propiedades y aplicaciones en la industria. Fue en estos años cuando una misión de expertos cubanos recorrió la costa ecuatoriana y encontró indicios de materiales zeolíticos, que afloran principalmente en la Formación Cayo, cerca de Guayaquil. Los indicios conocidos no se investigaron con mayor profundidad.

A finales de los años 90, uno de los expertos cubanos propuso a los directivos de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL) un proyecto de investigación sobre las aplicaciones de las zeolitas naturales de la Formación Cayo; las autoridades de este centro de estudios apoyaron estas ideas y comenzó a desarrollarse el proyecto denominado "*Sustratos ecológicos a base de zeolitas naturales*", en el que se investigaron principalmente aplicaciones agrícolas (tecas, tomates y pimientos) y pecuarias (cama y alimentación de pollos) con resultados muy satisfactorios, que dieron la pauta para futuras investigaciones en este campo.

Con posterioridad a lo antes mencionado, el Centro de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CICYT) de la ESPOL apoyó la realización de otras investigaciones en cuanto a zeolitas se refiere. Se llevó a cabo un seminario internacional, patrocinado por la Red XIII – C

(Rocas y Minerales Industriales) del Programa CYTED, para dar conocimiento de las características y propiedades de las zeolitas naturales. Este seminario tuvo lugar en Guayaquil en abril de 2001 con participación de expertos de Cuba, Ecuador, Chile, El Salvador, Brasil y España.

En el año 2002, se aprobó la realización del proyecto de investigación titulado: "Proyecto Geominero de las Zeolitas Naturales en el Campus Politécnico Gustavo Galindo". Este proyecto fue diseñado con miras a estimar el potencial zeolítico de la zona y reconocer los lugares más propicios para la exploración.

Si bien la primera zeolita natural se descubrió hace ya más de 200 años y su aplicación industrial se inició en los años 50 del siglo pasado, en el Ecuador se comenzó con las primeras investigaciones en zeolitas naturales a finales de los años 90 y con aplicaciones masivas en los últimos 5 o 6 años.

Recientemente debido a los trabajos que se efectúan para la construcción del Parque Tecnológico en la ESPOL, se han detectado indicios de zeolitas naturales en formaciones volcano-sedimentarias, y éstas ya han sido evaluadas y caracterizadas para sus futuras aplicaciones.

Siendo el Ecuador un país eminentemente agrícola, exportador de frutos como banano, cacao, caña de azúcar y flores, entre otros, se ve la necesidad de aplicación de métodos naturales y económicos de cultivo en la agricultura, debido a las exigencias de los países desarrollados que importan los frutos desde el Ecuador y que están exigiendo el "sello verde", es decir, productos cien por ciento naturales, sin productos químicos en su proceso de fertilización, las zeolitas se presentan como una alternativa, no como un fertilizante, sino para ayudar a la misma y reducir su consumo por retener el nitrógeno amoniacal (el más lixiviable) en sus poros.

En la actualidad, en el Ecuador se están comercializando y aplicando zeolitas naturales en las haciendas bananeras, de caña de azúcar y en floricultura; en algunos casos con resultados favorables, así como también se están aplicando zeolitas en las piscinas camaroneras para adsorber el amonio producido por los desperdicios dejados por los camarones.. A pesar de esto, no se está realizando una debida caracterización científico-técnica de los materiales utilizados.

Así mismo, se produce una contaminación descontrolada en ríos, cañadas y esteros por efluentes urbanos, industriales y mineros, siendo las zeolitas naturales una alternativa efectiva y barata para la descontaminación de estos efluentes al adsorber en su estructura los

elementos más comunes de las aguas residuales como son: amoníaco, ácido sulfhídrico, metales pesados, entre otros; además de la retención de ciertas colonias de microorganismos, nocivos para la salud.

Esta tecnología se ha venido aplicando desde hace ya varios años en países como Estados Unidos, Hungría, Rusia, Italia, entre otros; pero en el Ecuador viene a ser una novedad y una alternativa barata y limpia para el cuidado del medioambiente, problema que aqueja sobre todo a la ciudad de Guayaquil.

# CAPÍTULO 2

## 2. MATERIALES Y METODOLOGÍA

Para alcanzar los objetivos propuestos en la presente investigación se diseñó una metodología que engloba dos fases principales, la caracterización de las muestras de zeolitas naturales, y la realización de ensayos de adsorción de un contaminante orgánico en una muestra seleccionada. Los materiales usados se abordan en el próximo apartado.

El diseño de la metodología se estableció según los requerimientos propuestos y la disponibilidad de recursos en la investigación. A continuación se describe brevemente el diseño de la metodología.

**Recopilación de información bibliográfica:** Recopilación de información de los siguientes temas: características y propiedades de zeolitas, estudios sobre zeolitas en Ecuador, estudios de zeolitas modificadas y contaminantes orgánicos, estudios de adsorción de compuestos en zeolitas.

**Marco teórico:** Descripción de los aspectos fundamentales del conocimiento de las zeolitas y de su propiedad de adsorción.

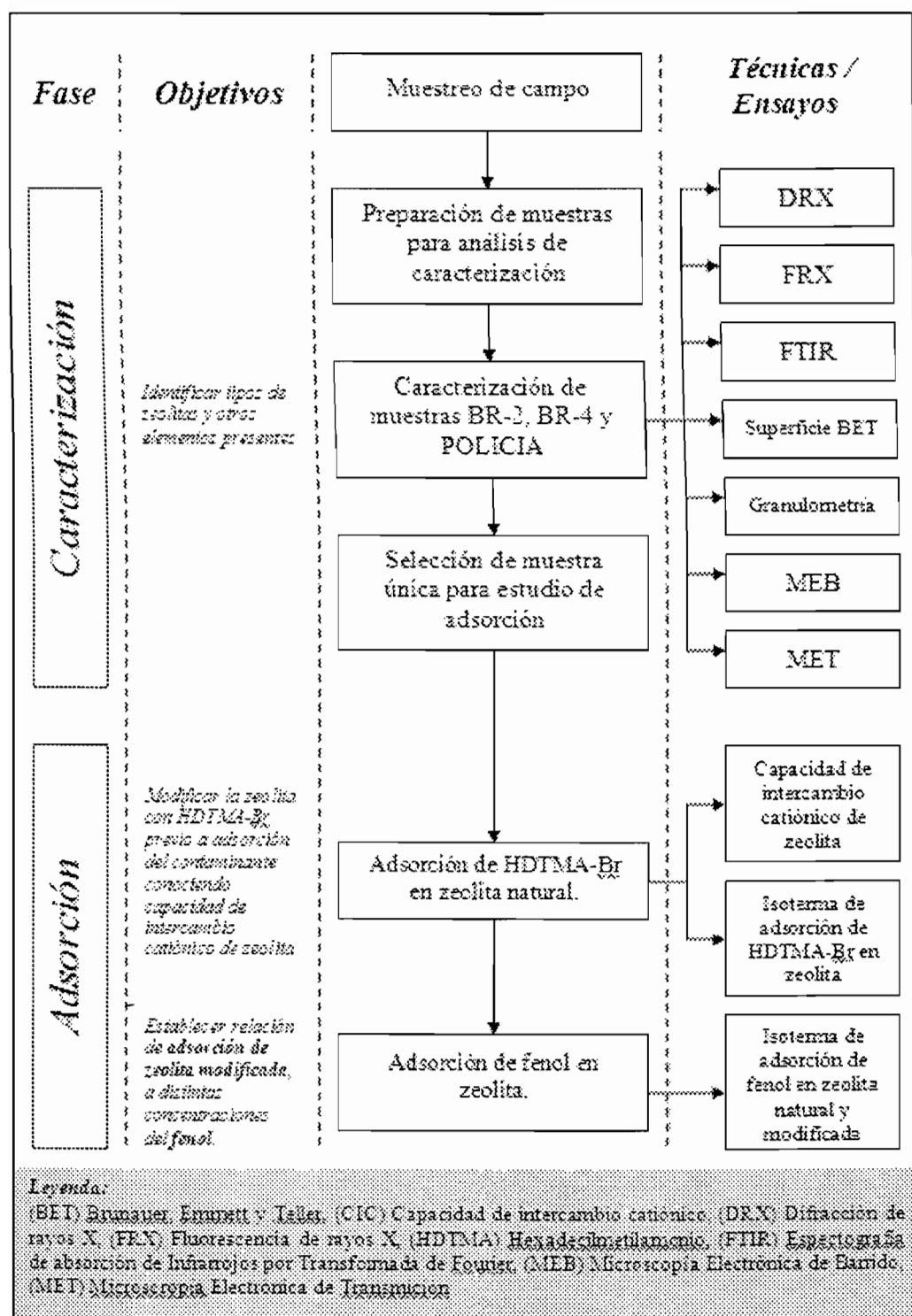
**Muestreo de campo:** Las muestras se recolectaron en los afloramientos zeolíticos de la Formación Cayo, en las faldas de la cordillera Chongón-Colonche de la Provincia del Guayas, en la región costera del Ecuador. Se recolectaron 22 muestras, de las cuales se seleccionaron e identificaron con los nombres de BR-2, BR-4 y Policía para la investigación.

**Caracterización:** Análisis de las muestras BR-2, BR-4 y Policía por diversas técnicas. Fueron analizadas por difracción de rayos X; fluorescencia de rayos X, espectroscopía de absorción de infrarrojos por transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido y transmisión, superficie específica BET y distribución de tamaño de partículas.

**Ensayos de adsorción:** La muestra BR-4, una zeolita natural, se modificó químicamente por un surfactante, el compuesto bromuro de hexadeciltrimetilamonio (de aquí en adelante nos referiremos al compuesto como HDTMA-Br), previo a la adsorción de fenol. Los ensayos seguidos en esta fase son: capacidad de intercambio catiónica externa y total, isoterma de adsorción de HDTMA-Br en zeolita, isoterma de adsorción de fenol en zeolita natural y modificada.

La fase de experimentación se resume en la figura 2.1, la cual incluye los procedimientos propuestos, técnicas de identificación, ensayos de adsorción y la relación con los objetivos propuestos.

En los apartados siguientes se abordan en detalle los materiales usados y tratamiento de muestras, las técnicas de caracterización y los métodos... relacionados a los ensayos de adsorción.



**Figura 2.1: Esquema de la metodología empleada en la experimentación**



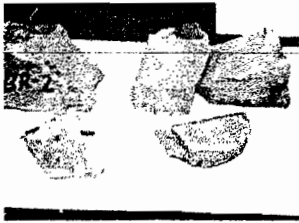


## 2.1 Materiales

Para caracterizar las zeolitas y estudiar la adsorción se prepararon las muestras acorde a sus requerimientos. En los estudios de adsorción se trabajó con varios compuestos (HDTMA-Br, fenol). El detalle de las muestras de zeolitas, así como los materiales usados en la investigación se describen a continuación.

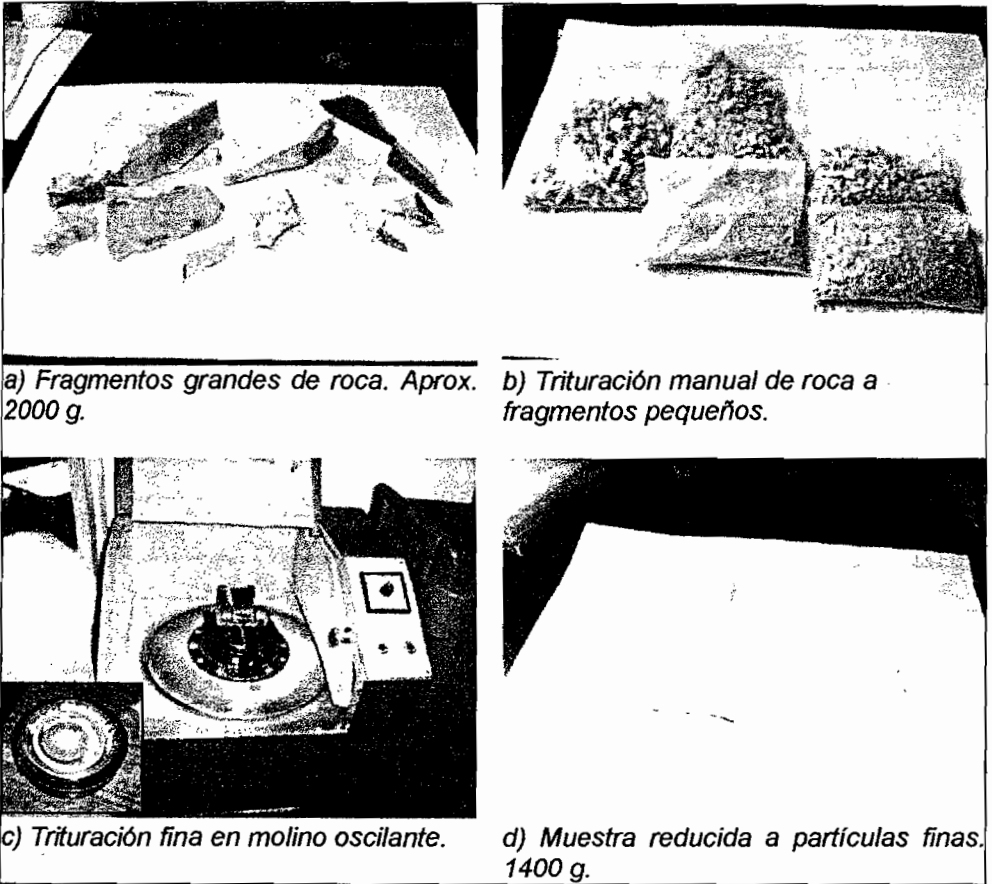
### **Tratamiento de muestras de zeolitas**

Las zeolitas procedentes de Ecuador se encontraban en estado natural (rocas). Para la caracterización, las zeolitas se llevaron a partículas finas mediante trituración manual en mortero de ágata, con el fin de evitar cambios en la estructura cristalina. Una descripción breve de las muestras en su estado natural se presenta en la tabla 5.

**TABLA 5**  
**DESCRIPCIÓN GENERAL DE LAS MUESTRAS BR-2, BR-4 Y**  
**POLICÍA**

	<i>Muestra</i>	<i>Aspecto</i>	<i>Cantidad aproximada (kg)</i>	<i>Localización (Coordenadas UTM)</i>
BR-2		Roca compacta de color marrón con tonos de verde oscuro, presenta láminas de color ocre.	2	533044 E 9815128 S
BR-4		Roca compacta de color verde claro con tonos azulados, presenta láminas de color verde oscuro.	2	591661 E 9776846 S
Policía		Roca compacta de color verde azulado, presenta láminas de color marrón.	2	613500 E 9766000 S

La muestra BR-4 fue llevada a partículas finas por medio de un molino oscilante marca Herzog durante 30 segundos. Esta elección fue debida a que se requería suficiente cantidad de muestra para realizar los estudios de adsorción. Los pasos relacionados a la preparación de esta muestra se visualiza en la figura 2.2.



**Figura 2.2: Muestra BR-4 llevada a partículas finas para su uso en caracterización y adsorción**

Para los ensayos de adsorción la muestra BR-4 fue tamizada a tamaños de partículas menores a 0,5 mm.

### Otros materiales relacionados con la investigación

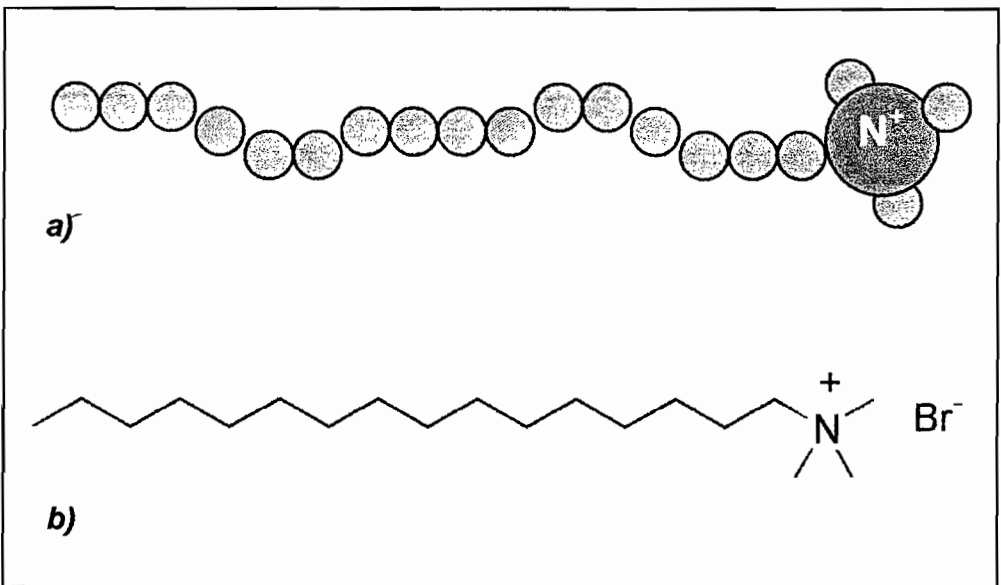
Dentro de los ensayos de adsorción, se utilizaron distintos compuestos dependiendo del propósito a seguir. A continuación en la tabla 6 se muestran datos informativos de los compuestos usados.

**TABLA 6**  
**COMPUESTOS USADOS EN LOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN DE**  
**FENOL**

	<b>Material</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Marca</b>	<b>Procedencia</b>	<b>Información complementaria</b>
<b>Capacidad de intercambio catiónico</b>	<i>Muestras BR-2, BR-4 y Policla</i>			Guayas, Ecuador	
	<i>Acetato de amonio</i>	$CH_3COONH_4$	Merck	Darmstadt, Alemania	Pureza del 98 %
	<i>Acetato de amonio</i>	$CH_3COONa$	Merck	Darmstadt, Alemania	Pureza del 98 %
	<i>Etol</i>				Solución al 98 %
	<i>Bromuro de hexadeciltrimetil amonio (HDTMA-Br)</i>	$C_{19}H_{42}N.Br$	Sigma- Aldrich Chemie GmbH	Steinheim, Alemania	Pureza del 99 %
	<i>Agua desmineralizada</i>	$H_2O$	<i>MilliQ</i>		
<b>Modificación de zeolita por HDTMA- Br</b>	<i>Muestra BR-4</i>			Guayas, Ecuador	
	<i>Bromuro de hexadeciltrimetil- amonio (HDTMA-Br)</i>	$C_{19}H_{42}N.Br$	Sigma- Aldrich Chemie GmbH	Steinheim, Alemania	Pureza del 99 %
	<i>Agua desmineralizada</i>	$H_2O$	<i>MilliQ</i>		
<b>Adsorción de fenol en zeolita natural</b>	<i>Muestra BR-4</i>				
	<i>Fenol</i>	$C_6H_5OH$	Merck KGaA	Darmstadt, Alemania	Pureza analítica
	<i>Agua desmineralizada</i>	$H_2O$	<i>MilliQ</i>		
<b>Adsorción de fenol en zeolita modificada</b>	<i>Muestra BR-4 modificada</i>				
	<i>Fenol</i>	$C_6H_5OH$	Merck KGaA	Darmstadt, Alemania	Pureza analítica
	<i>Agua desmineralizada</i>	$H_2O$	<i>MilliQ</i>		

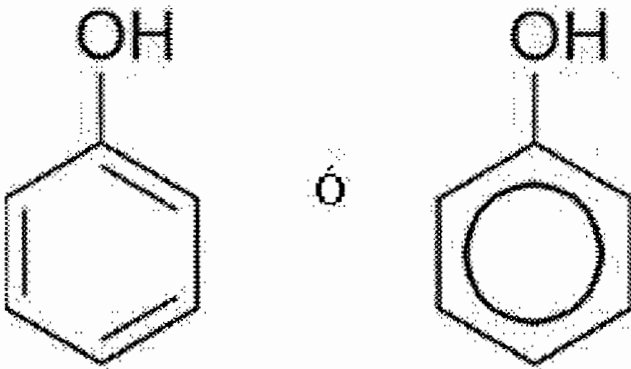
A continuación se describe el compuesto HDTMA-Br usado en la modificación química de la zeolita y el compuesto fenol, requerido como contaminante en los ensayos de adsorción.

**Bromuro de hexadeciltrimetilamonio:** El compuesto HDTMA es un compuesto orgánico cuya molécula consiste de una cadena lineal de 16 carbonos unida a una amina cuaternaria (3 radicales  $\text{CH}_3$  rodeando a un átomo de nitrógeno), con una carga permanente de  $1+$ . (Ver figura 2.3). Según estudios realizados (ISRAELACHVILI X., [15]) se establece la solubilidad en agua y la existencia como monómero en solución por debajo de la concentración crítica micelar ( $0,9 \text{ mM}$  a  $25^\circ\text{C}$ ), o como micelas por encima de ella. Tiene un peso molecular de  $364,46 \text{ g/mol}$ . Puede ser obtenida como sales comunes de bromo o cloro, HDTMA-Br y HDTMA-Cl. El HDTMA es un surfactante cuya producción es utilizada en champúes, enjuagadores bucales y otros productos.



**Figura 2.3:** Esquema de: a) un catión de HDTMA, b) una molécula de HDTMA-Br

**Fenol:** El fenol en forma pura es un sólido cristalino de color blanco-incoloro a temperatura ambiente. Su fórmula química es  $C_6H_5OH$ , y tiene un punto de fusión de  $43\text{ }^\circ\text{C}$  y un punto de ebullición de  $182\text{ }^\circ\text{C}$ . El fenol es un alcohol. Puede sintetizarse mediante la oxidación parcial del benceno. La estructura del fenol se muestra en la figura 2.4.



**Figura 2.4:** Esquema de la estructura química del fenol

El fenol es una sustancia manufacturada. El producto comercial puede ser sólida o en solución acuosa. Tiene un olor dulce y alquitranado. Se puede detectar el sabor y el olor del fenol a niveles más bajos que los asociados con efectos nocivos. El fenol se evapora más lentamente que el agua y una pequeña cantidad puede formar una solución con agua. El fenol se inflama fácilmente, es corrosivo y sus gases son explosivos en contacto con la llama. El fenol se usa principalmente en la producción de resinas fenólicas. También se usa en la manufactura de nylon y otras fibras sintéticas. El fenol es muy utilizado en la

industria química, farmacéutica y clínica como un potente fungicida, bactericida, antiséptico y desinfectante, también para producir agroquímicos, policarbonatos, en el proceso de fabricación de ácido acetilsalicílico (aspirina) y en preparaciones médicas como enjuagadientes y pastillas para el dolor de garganta. De ser ingerido en altas concentraciones, puede causar envenenamiento, vómitos, decoloración de la piel e irritación respiratoria. Desafortunadamente es uno de los principales desechos de industrias carboníferas y petroquímicas; como consecuencia el fenol entra en contacto con cloro en fuentes de agua tratadas para consumo humano, y forma compuestos fenilclorados, muy solubles y citotóxicos por su facilidad para atravesar membranas celulares.

Para información complementaria sobre seguridad en el manejo de estos compuestos, se incluyen las fichas de seguridad en el Apéndice A.

## **2.2 Caracterización Química**

La identificación de los compuestos químicos presentes en las muestras naturales BR-2, BR-4 y Policía se realizaron mediante la técnica de fluorescencia de rayos X. De la información obtenida por este análisis se podrá inferir las fórmulas químicas empíricas de las muestras.

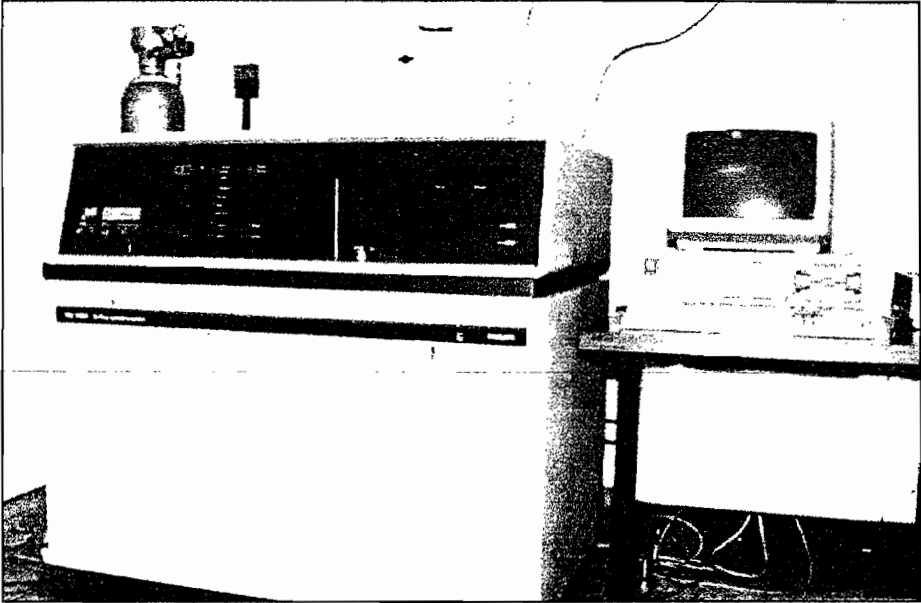
## Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La espectroscopía de fluorescencia de rayos X es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un rango amplio de elementos o compuestos químicos presentes en una muestra determinada. Se basa en la medición de la energía de rayos X emitidos a partir de átomos excitados de una muestra determinada, producto del impacto de electrones de alta energía, de otras partículas, o de un haz primario de otros rayos X.

El análisis de esta técnica se llevó a cabo en el Laboratorio Centralizado de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid.

El instrumento usado fue un espectrómetro de fluorescencia de rayos X *Philips PW-1404*. Para el análisis cuantitativo de elementos mayoritarios (0,1 % - 100 %) las muestras se prepararon en perla fundida (perladora Pearl'X2) y sus resultados expresados como óxidos de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MnO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, incluyendo pérdida por calcinación. Para el análisis cuantitativo de elementos minoritarios las muestras se prepararon en pastilla prensada (Prensa Herzog). Se puede observar el espectrómetro de FRX en la figura 2.5.





**Figura 2.5: Espectrómetro de fluorescencia de rayos X**

Los valores que presenta este análisis son porcentajes de masa correspondiente a óxidos y elementos presentes. Otro valor importante son las pérdidas por calcinación, que representan el porcentaje perdido en masa mayoritariamente del agua presente, pérdida debida por la elaboración de las perlas que son calentadas a altas temperaturas.

Para calcular la fórmula química empírica que es representativa de los constituyentes elementales de las muestras, los resultados se pueden procesar siguiendo el método del oxígeno 72 y que se describe a continuación.

1. Hallar el porcentaje de masa de oxígeno restando de 100 %, la sumatoria de la masa porcentual de los elementos presentes y el porcentaje de pérdida de agua por calcinación.
2. Referir el porcentaje de masa de oxígeno a su peso atómico, dividiéndolo por 16.
3. Cada uno de los porcentajes elementales presentes en la muestra se dividen por su peso atómico y por el valor obtenido en el paso 2, y este resultado se multiplica por el factor 72 (porque se trata del método de  $O_{72}$ ).
4. Los resultados numéricos del paso 3 serán los átomos necesarios para formar la estructura cristalina de la zeolita.

### 2.3 Caracterización Física

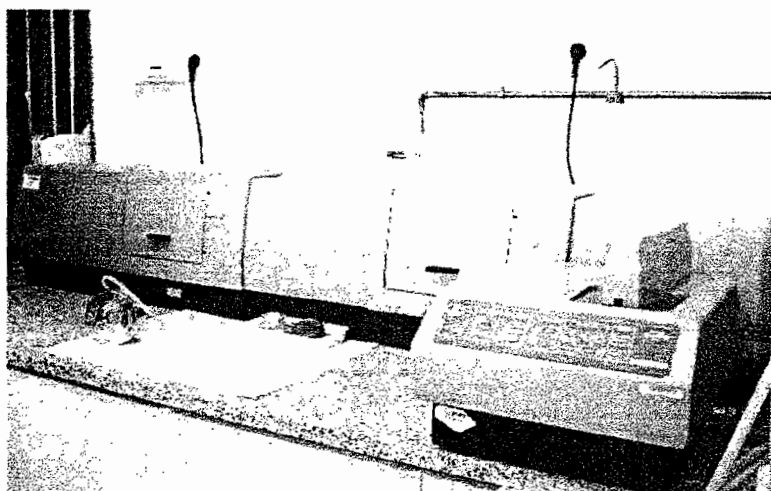
La caracterización física de las muestras permite conocer aspectos físicos que influyen en las propiedades de estos materiales. Esta caracterización incluye análisis por la técnica de granulometría láser y la medición de la superficie específica BET.

#### Granulometría Láser

La técnica de granulometría láser presenta la curva de distribución de tamaño de partículas y permite conocer la variación del tamaño de partículas en relación al porcentaje de presencia en la muestra.

Las mediciones se realizaron en los laboratorios del CCMA-CSIC de Madrid. Las muestras BR-2, BR-4 y Policía fueron analizadas mediante dos tipos de muestreos: vía seca y vía húmeda.

La granulometría por vía húmeda fue analizada en un equipo Mastersizer S, con láser de 633 nm de longitud de onda, con lente de 300 mm para rango de partículas entre 0,05  $\mu\text{m}$  y 900  $\mu\text{m}$ , y con lente de 1000 mm para rango de partículas entre 4  $\mu\text{m}$  y 3500  $\mu\text{m}$ , a condiciones estándares. La granulometría por vía seca fue analizada en el mismo equipo, usando lente de 300 mm para rango de partículas entre 0,5  $\mu\text{m}$  y 900  $\mu\text{m}$ , y lente de 1000 mm para rango de partículas entre 4  $\mu\text{m}$  y 3500  $\mu\text{m}$ , usando caída libre de las partículas. La figura 2.6 muestra el instrumento utilizado en la medición de la granulometría.



**Figura 2.6: Instrumento de medición de granulometría**

## Superficie Específica

La superficie específica de un material es la cantidad de superficie referida al conjunto de poros presentes en dicho material.

Este análisis fue realizado por el Centro de Ciencias de los Materiales del CSIC. La superficie específica de las muestras se analizó mediante la adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido en un aparato Flowsorb II 2300 (Micromeritics), siendo el gas de análisis un flujo de una mezcla en masa del 10 % de  $N_2$  en helio (como gas portador inerte). La composición de este gas se elige por pertenecer al rango de presión relativa correspondiente a la zona lineal del análisis de resultados de adsorción de nitrógeno, mediante el método BET, admitido como estándar para medida de áreas específicas superficiales.

Previo a la medida, se realiza el calibrado del instrumento, mediante la inyección de cantidades conocidas de nitrógeno gas. Una vez realizada la calibración, se introduce la cantidad adecuada de sólido en el portamuestras del aparato (típicamente 0,1 a 0,2 g, con objeto de trabajar en el rango lineal de medida) y se desgasifica pasando sobre la muestra el mismo gas a 150 °C durante 30 minutos, habiéndose comprobado que este tratamiento permite obtener

resultados reproducibles de área (con errores inferiores al 5 %) en las muestras estudiadas.

Al terminar el tratamiento de desgasificación, se pesa de nuevo el sólido, para determinar la pérdida de peso debida a este tratamiento y el peso final de muestra, con respecto al cual se calcula el área; se conecta el portamuestras a la zona de medida del aparato, sumergiéndolo en un baño de nitrógeno líquido y se procede a la medida. El análisis del gas portador, antes y después de atravesar la muestra, mediante dos células independientes de conductividad térmica, permite obtener la cantidad de nitrógeno adsorbido (correspondiente a la monocapa) y dividiendo el valor obtenido por el peso de la muestra después de desgasificar, se obtiene el área del sólido ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

## **2.4 Caracterización Mineralógica**

La identificación de los minerales presentes en las muestras BR-2, BR-4 y Policía se realizó por tres técnicas. La difracción de rayos X, la espectroscopia de absorción infrarroja y la termogravimetría fueron empleados en la caracterización mineralógica. Con la información disponible de estas técnicas y su interrelación, se identifican los constituyentes zeolíticos principales, así como otros no zeolíticos. Las

técnicas para la caracterización mineralógica citadas anteriormente fueron realizadas en los laboratorios del CCMA-CSIC de Madrid.

El tratamiento de las muestras previo a la medición por estas técnicas fue realizado bajo los estándares seguidos por el CCMA.

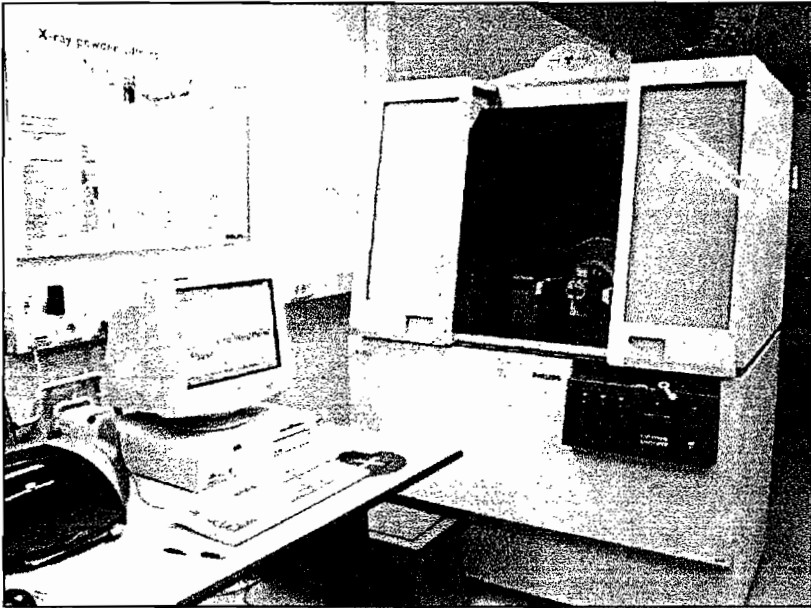
### **Difracción de Rayos X (DRX)**

La difracción de rayos X permite dilucidar las estructuras cristalinas de minerales. Es una técnica que consiste en hacer incidir un haz de rayos X en la sustancia sujeta a estudio. El haz incide en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg.

Las muestras BR-2, BR-4 y Policía fueron analizadas en un difractor de rayos X *Phillips X'Pert-MPD Goniometer*. El equipo es mostrado en la figura 2.7. Los parámetros usados en cada muestra fueron:

- Técnica: polvo desorientado,
- cátodo de  $\text{CuK}\text{-}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ),
- potencial: 45 kV, intensidad: 40 mA,
- rejilla de divergencia: progresiva,

- rejilla antidispersión: progresiva
- eje de escaneo: gonio,
- ángulo  $2\theta$ :  $3^\circ$  a  $70^\circ$ ,
- tamaño de paso:  $0,02^\circ$ ,
- tiempo por paso: 1,00 s
- velocidad de escaneo:  $0,02^\circ/\text{s}$
- número de pasos: 3350.



**Figura 2.7: Difractómetro de rayos X**

Los patrones proporcionados en el *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites* publicado por la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas (TREACY, HIGGINS, [26])

nos permiten analizar los resultados de los difractogramas. Estos patrones por su extensión son mostrados en el Apéndice B.

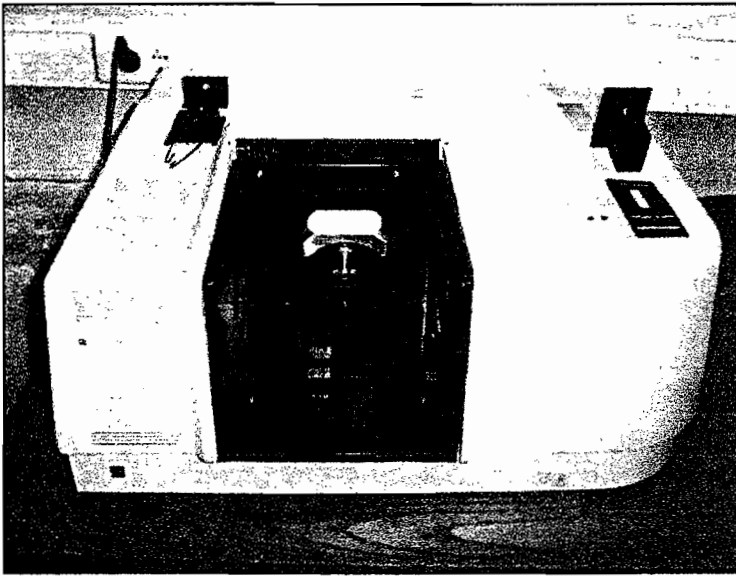
### **Espectroscopía de Absorción Infrarroja**

La espectroscopía de absorción infrarroja es una técnica de análisis que permite identificar la composición de una muestra. El proceso consiste en que un haz de luz infrarroja incide sobre la muestra, y registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe el IR, y permite una interpretación de que enlaces están presentes.

Para la realización de esta técnica se usó un espectroscopio *Shimadzu FTIR 8400* y el software *HYPER IR Shimadzu FTIR 8000 PC Series*. Los parámetros del análisis de las muestras de zeolitas fueron: preparación de muestras en pastillas de bromuro potásico para análisis de infrarrojos (1-2 mg de zeolita y 200 mg de bromuro potásico); rango de número de ondas, de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Para el análisis del contenido de HDTMA-Br en la modificación de las zeolitas



naturales, los parámetros fueron: reflectancia difusa como modo de análisis, muestras puras (menos de 1 g), y 3000 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  como rango de número de ondas. Previo a este análisis se estableció un patrón de HDTMA-Br siguiendo las mismas condiciones. El equipo se muestra en la figura 2.8.



*Figura 2.8: Espectroscopio de absorción de infrarrojos*

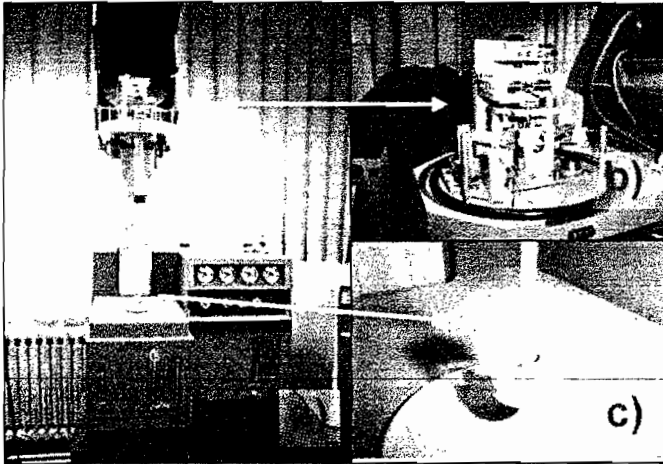
### **Métodos Térmicos**

La realización de esta técnica se llevó a cabo en los laboratorios del CCMA-CSIC de Madrid. Para el efecto se utilizó un equipo Setaram SETSYS-1750, el cual genera resultados simultáneos de análisis térmico diferencial, termogravimétrico y derivada termogravimétrica. El equipo usó una caña TG-DTA rod 1600 °C, y para adquisición de

datos, el software Setsoft 2000. Se emplearon entre 20 y 40 mg de muestra pulverizada en crisol de platino, y como muestra de referencia alúmina; la atmósfera dentro del todo el sistema fue argón; el rango de temperaturas fue entre 30 y 1000 °C, realizándose una isoterma a 30 °C durante 300 segundos para controlar el peso de la muestra. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento fueron de 10 °C/min y 15 °C/min respectivamente.

La técnica de termogravimetría (TG), consiste en registrar el cambio de masa de la muestra con relación al aumento de temperatura. El cambio de masa puede ser derivado con respecto al tiempo y así obtener la curva dTG. La técnica de análisis térmico diferencial (ATD), consiste en registrar la diferencia de temperatura entre la muestra de referencia (alúmina) y la muestra desconocida debido al aumento controlado de temperatura, efecto que es producido por varias causas tales como reacciones químicas, cambios de fase, etc.

Una secuencia de las partes del equipo usado puede ser observada en la figura 2.9.



*Figura 2.9: Equipo TG/ATD: a) completo, b) sistema de medición de masa, c) caña y muestras*

## 2.5 Caracterización Morfológica

La observación morfológica de las muestras y sus análisis fueron realizadas conjuntamente por las técnicas de microscopía electrónica de transmisión y barrido. Estos análisis se llevaron a cabo en los laboratorios del CCMA-CSIC.

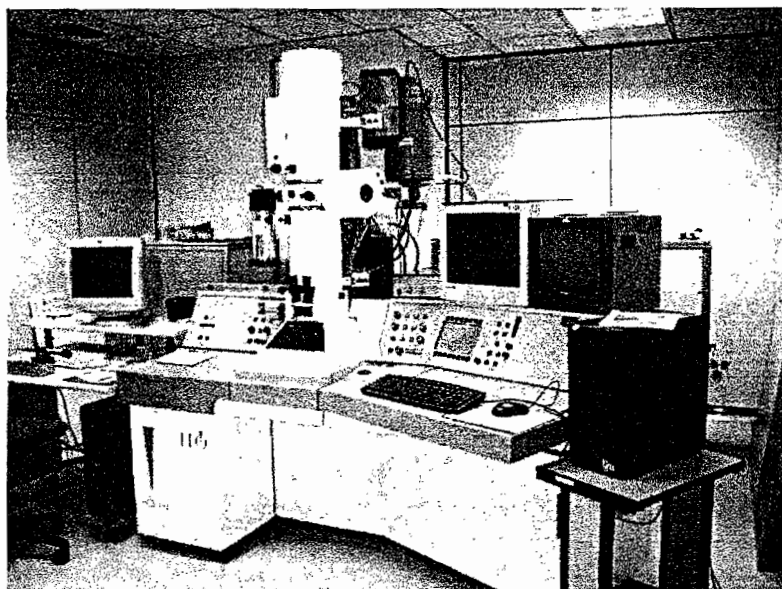
El trañamiento de las muestras previo a la medición por estas técnicas fue realizado bajo los estándares seguidos por el CCMA.

### **Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)**

Un microscopio electrónico de transmisión es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico de

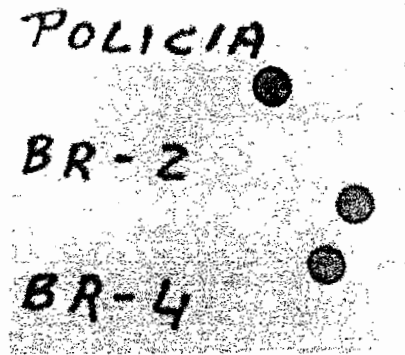
transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de ángstrom. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

En este análisis se utilizó un microscopio electrónico de transmisión STEM Zeiss 910 con un sistema de microanálisis de OXFORD INCA200 y detector de electrones secundarios (ver figura 2.10).



**Figura 2.10: Microscopio electrónico de transmisión**

La preparación de las muestras se realizó con rejillas de cobre de 200 mallas por pulgada y con soporte de película de carbón. Previamente las muestras se prepararon sobre una solución acuosa de una concentración determinada y una gota de ésta se depositó sobre la rejilla de cobre. Ver figura 2.11.



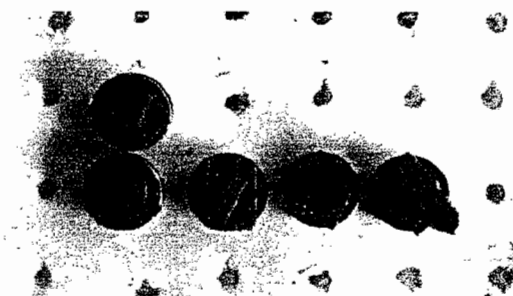
**Figura 2.11: Preparación de muestras**

### **Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

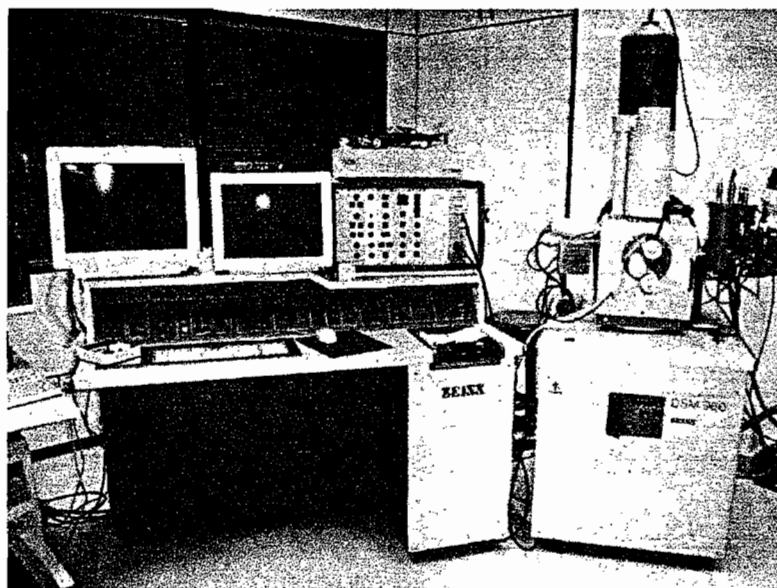
El microscopio electrónico de barrido, también conocido como *Scanning Electron Microscopy* o *SEM* por sus siglas en inglés, es un microscopio que usa electrones y no luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, lo que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil

pues la mayoría de MEB sólo requieren que estas sean conductoras. En el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa delgada de carbono u oro, y es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

En este análisis se utilizó un microscopio electrónico de barrido Zeiss DSM 960 con sistema de microanálisis de EDS OXFORD LINK ISIS. Ver figura 2.13. Las muestras se obtuvieron de fragmentos de forma plana a partir de las rocas de las muestras naturales, luego fueron recubiertas con una película de carbón para análisis EDS y para la obtención de microfotografías. Ver figura 2.12.



*Figura 2.12: Preparación de las muestras para medición en microscopio electrónico de barrido*



*Figura 2.13: Microscopio electrónico de barrido*

## 2.6 Ensayos de Adsorción

Siguiendo la metodología de esta investigación, luego de identificar las características y propiedades de las zeolitas, se realizan los ensayos de laboratorio relacionados con la adsorción de fenol.

Todos los ensayos relacionados a la adsorción de fenol se realizaron en los laboratorios del CCMA-CSIC en Madrid.

Los trabajos efectuados fueron:

- modificación de zeolita natural con HDTMA-Br,
- isoterma de adsorción de fenol en zeolita natural e,
- isoterma de adsorción de fenol en zeolita modificada.

Los apartados siguientes describen los procedimientos, parámetros y técnicas de medición usados en los ensayos de adsorción.

### **Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)**

La capacidad de intercambio catiónico es la capacidad que tiene un material para retener y liberar cationes (iones positivos) y que depende de la relación de carga aniónica presente en la estructura de dicho material.

Cuantitativamente la capacidad de intercambio catiónico en las zeolitas da un valor de cuánta carga catiónica pueden intercambiar o retener y, recordando que deseamos modificar la superficie externa de sus moléculas por medio de la adsorción de un surfactante, podemos con este método relacionar dicho grado de adsorción.



Las zeolitas poseen una estructura cristalina en las cuales sus moléculas están asociadas formando porosidades o canales con distintos tamaños. Iones pequeños pueden ingresar en estos canales, por el contrario, iones grandes sólo podrán unirse en la superficie externa de la estructura.

Dada esta particularidad, y conociendo que las moléculas del surfactante son suficientemente grandes como para ingresar por los canales de la zeolita, este surfactante sólo podrá adherirse a la superficie externa de la zeolita. Por esta razón es necesario medir la contribución de la capacidad de intercambio catiónico externa (intercambio en la superficie externa) e interna (intercambio en canales). La suma de estas capacidades nos dará la capacidad de intercambio catiónico total.

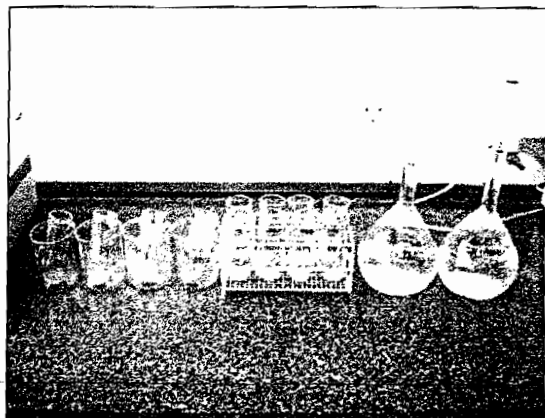
**Procedimiento para la Medición de CIC:** *Para obtener valores sobre el intercambio de los iones  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  junto al  $Na^+$  de las muestras BR-2, BR-4 y Policía se siguió el siguiente procedimiento publicado en 1987 por Ming y Dixon, [19], y una modificación de éste por parte nuestra.*

### **a. CIC Total**

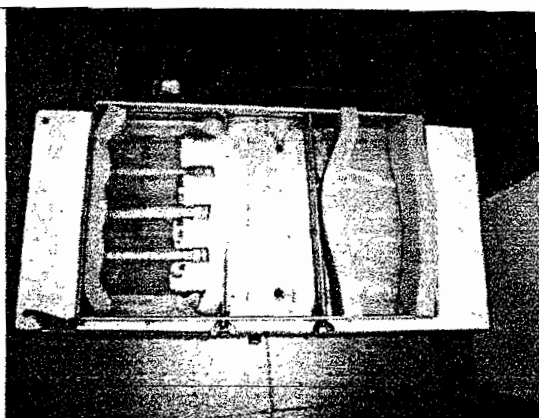
Este procedimiento se realizó por duplicado para cada una de las tres muestras de zeolitas naturales. La figura 2.14 muestra la experiencia del ensayo.

1. Poner 1g de zeolita en un tubo de centrifuga de 50 ml. Tratar la muestra con 30 ml de acetato de amonio 1 N durante 24 horas con agitación de volteo, lavar tres veces más con acetato de amonio durante 15 minutos. Después de cada tratamiento centrifugar y recoger los líquidos en un matraz de 250 ml.
2. Lavar una vez con 30 ml de agua desionizada y 3 veces con etanol (98 %) para remover el exceso de  $\text{NH}_4$  intersticial. Los líquidos obtenidos se añaden a los anteriores y se enrasa el matraz. En ese líquido se determinará  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Na}^+$ .
3. La determinación de los cationes  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Na}^+$  se realiza por espectrofotometría ICP plasma.

Los líquidos obtenidos de cada muestra se llevaron a calentamiento a 60 °C durante 12 horas para remover etanol previo al análisis de los cationes.



a) Tubos de centrifuga conteniendo zeolita natural y matraces con soluciones de acetato de  $\text{NH}_4$  y  $\text{Na}$ .



b) Lavados de zeolita con acetato de amonio o de sodio usando agitación por volteo.



c) Tubos de centrifuga conteniendo a zeolitas lavadas por acetato, etanol o agua desionizada.



d) Centrifugación de los lavados.



e) Separación de zeolita y líquidos concentrados con  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  o  $\text{Na}^+$ .



f) Extracción de líquidos en matraces de 250 ml.

Figura 2.14: Pasos realizados en la medición de la capacidad de intercambio catiónico

## **b. CIC Interno y Externo**

Este procedimiento se realizó por duplicado para cada una de las tres muestras de zeolitas naturales.

### *Obtención de cationes $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ y $K^+$ totales*

1. Poner 1g de zeolita en un tubo de centrífuga de 50 ml. Tratar la muestra con 30 ml de acetato de sodio 1 N durante 24 horas con agitación de volteo, lavar tres veces más con acetato de sodio durante 15 min. Después de cada tratamiento centrifugar y recoger los líquidos en un matraz de 250 ml.
2. Lavar una vez con agua desionizada y 3 veces con etanol (95 %) para remover el exceso de  $Na^+$  intersticial. Los líquidos obtenidos se añaden a los anteriores y se enrasa el matraz. Determinar  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $K^+$ .

### *Obtención de $Na^+$ de constituyentes no zeolíticos*

- 3.- Los  $Na^+$  intercambiables de los constituyentes no zeolíticos deben ser removidos con la adición de 30 ml de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br). Se lleva a agitación magnética durante 24 horas a una temperatura de 60 °C para mejorar el intercambio de  $Na^+$  por HDTMA-Br. Lavar una vez más con HDTMA-Br, agitando por volteo durante 15 minutos. Después de cada tratamiento centrifugar y recoger los líquidos

en un matraz de 250 ml y guardarse para el análisis de  $\text{Na}^+$  contribuido por el intercambio de la fase no zeolítica.

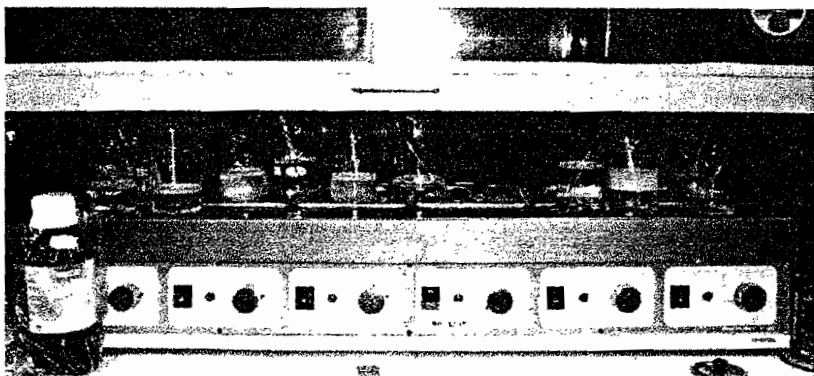
4. El exceso de (HDTMA-Br) se remueve con un lavado de la muestra con etanol (98 %).

#### *Obtención de $\text{Na}^+$ de constituyentes zeolíticos*

5. El  $\text{Na}^+$  de la fase zeolítica se remueve con el lavado de la muestra con acetato de amonio 1 N (3 veces).
6. Los lavados de acetato de amonio son decantados a un matraz volumétrico de 250 ml y guardados para el análisis de  $\text{Na}^+$  de la fase zeolítica.

La determinación de los cationes  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  junto al  $\text{Na}^+$  se realiza por espectrofotometría ICP plasma.

Los líquidos obtenidos de cada muestra se llevaron a calentamiento en un baño de maría con la adición de diluciones de peróxido de hidrogeno durante algunos días, hasta permitir la oxidación total del compuesto HDTMA-Br disuelto previo al análisis por espectrofotometría de adsorción atómica. Este paso puede ser observado en la figura 2.15.



*Figura 2.15: Oxidación del compuesto HDTMA-Br de los lavados realizados para CIC*

### **Modificación de zeolita natural con HDTMA-Br**

Las zeolitas en general son caracterizadas por una alta área de superficie específica y capacidad de intercambio catiónico. Estudios y aplicaciones de remediación ambiental han usado satisfactoriamente a las zeolitas en la remoción de especies catiónicas como el amonio y metales pesados y/o radioactivos del agua.

Bowman, [6], investigó que las propiedades de intercambio catiónico de las zeolitas naturales pueden ser usadas para modificar sus superficies químicas por medio de surfactantes, y así, otras clases de compuestos orgánicos (polares y no polares) puedan también ser retenidos.

La adsorción de compuestos orgánicos como benceno, tolueno y etilbenceno en suelos modificados con surfactantes catiónicos han

indicado que los coeficientes de adsorción se incrementan con respecto a la longitud de la cadena del surfactante. (LI, BOWMAN [17]). Dentro de la gama de surfactantes, la elección usual es por el compuesto HDTMA.

Cuando el HDTMA, que posee una carga permanentemente positiva es llevado a contacto con la zeolita natural, se intercambia selectivamente con los cationes inorgánicos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) de la superficie externa de los cristales de la zeolita y se forma un recubrimiento de una capa de surfactante. (BOWMAN, R., [22]). La zeolita modificada resultante es capaz de adsorber simultáneamente aniones, cationes y moléculas orgánicas.

Dependiendo de la concentración de HDTMA, éste formará sobre la superficie de la zeolita una capa, doble capa parcial o doble capa completa. Esta última configuración provee una mayor capacidad de adsorción.

Para establecer la adsorción máxima de HDTMA en nuestra zeolita natural (la cual se modificará), se procede a efectuar una isoterma de adsorción cuya medición cualitativa se realiza por medio de una espectroscopía de absorción infrarroja.

### **Isoterma de adsorción de HDTMA-Br en zeolita**

Para evaluar el comportamiento de adsorción de un compuesto en otro se requiere realizar un ensayo de isotermas de adsorción. En nuestro caso queremos medir la capacidad de la muestra BR-4 para adsorber el surfactante HDTMA-Br.

Según estudios realizados (Li, Z., et al, [16]), a condiciones establecidas de temperatura, agitación y tiempo, el surfactante que es un catión (carga positiva), se adsorberá en la superficie externa de las moléculas de la zeolita, las cuales poseen una carga negativa. Este fenómeno electrostático permite la adherencia del surfactante en la zeolita, logrando una modificación composicional y de sus propiedades.

***Fundamentos del Ensayo de Isotermas de Adsorción:*** A una temperatura constante controlada, muestras de zeolita de una determinada masa son puestas en contacto con distintas concentraciones de HDTMA-Br. El fenómeno de adsorción se ayuda mediante agitación mecánica durante un tiempo establecido hasta llegar al punto de equilibrio en el cual no más moléculas de HDTMA-Br pueden ser adsorbidos por la zeolita.

Una vez alcanzado el equilibrio de adsorción, la mezcla de zeolita y HDTMA-Br es centrifugada para separar la fase sólida de la líquida. El



líquido es extraído y la muestra de zeolita ya modificada es dejada secar para su posterior análisis cualitativo, el cual mide indirectamente la cantidad de HDTMA-Br adsorbido.

***Procedimiento del ensayo de isotermas de adsorción:*** Se baso en los criterios publicados en 1987 por Ming y Dixon, [19], y una modificación de éste. La temperatura en la adsorción fue de 60 °C. El procedimiento de este ensayo se llevó a cabo como se muestra a continuación.

- Se pesan 1,000 g de muestra de zeolita BR-4 y se deposita en un tubo de centrifugado.
- Se preparan 15 concentraciones de HDTMA-Br de 1,12 mM a 56 mM.
- La muestra de zeolita se mezcla con el HDTMA-Br y se lleva a agitación magnética por 24 horas a 60 °C para mejorar la adsorción y llegar al equilibrio. Estas condiciones son citadas por Ming y Dixon.
- Luego las muestras son centrifugadas a 10000 rpm durante 20 minutos. Se separa la fase líquida de la sólida. Se retira el líquido y se llevan las muestras modificadas a ser secadas en una estufa a 45 °C durante 12 horas.

- Una vez seca la muestra de zeolita adsorbida con HDTMA-Br, son analizadas por *espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier*, determinando la absorbancia de las bandas debidas a los enlaces C-H en los CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub> de las moléculas de HDTMA, y cuya intensidad es proporcional al grado de retención en la superficie de la zeolita.

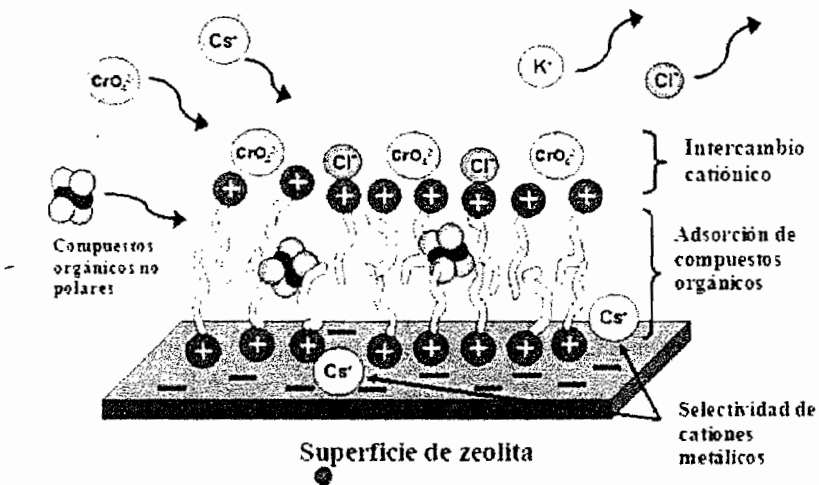
### **Adsorción de Fenoles en Zeolita Natural y Modificada**

El objetivo principal de la investigación se desarrolla en este ensayo, el cual permite estudiar el comportamiento de la muestra BR-4 natural y modificada, en la adsorción de fenol.

Estudios relacionados con contaminantes orgánicos como el percloroetileno, (BOWMAN, R., [8]), muestran un incremento sustancial en la adsorción cuando se utilizan las zeolitas modificadas con HDTMA.

El principio de adsorción en una zeolita natural radica en que ésta posee la capacidad de retener cationes dentro de sus cavidades y canales internos, así como en su superficie externa. Esto es beneficioso cuando hablamos de cationes de ciertos elementos como metales pesados y radioactivos. Los contaminantes orgánicos son compuestos que no son retenidos normalmente por una zeolita natural. (NEEL, D., BOWMAN, R., [21])

Por otro lado, LI, Z. y BOWMAN, R., [8], indican que el principio de adsorción en una zeolita modificada, radica en el hecho de que las superficies externas de las moléculas de la zeolita poseen una capa simple o doble de surfactante, y esta capa es la encargada de adsorber compuestos orgánicos como el fenol. Un esquema de este proceso se muestra en la figura 2.16, donde podemos observar el efecto del recubrimiento del surfactante HDTMA sobre la superficie de la zeolita y la adsorción de moléculas orgánicas, aniones y cationes. Las moléculas de HDTMA están agrupadas formando admicelas, y cambian la carga de la superficie de la zeolita de negativa a positiva. (BOWMAN et al., [22])



Tomado de <http://www.ees.nmt.edu/bowman/research/SMZ/>

**Figura 2.16: Fenómenos de adsorción por medio del recubrimiento de HDTMA**

### **Isotermas de Adsorción de Fenol en Zeolita Natural y Modificada**

Se modificó una cantidad suficiente de zeolita natural con la adición de HDTMA bajo el mismo procedimiento descrito en el apartado anterior, pero con una proporción distinta de mezcla (2,5 g de zeolita natural con 10 ml de HDTMA). Luego de separar y retirar la fase líquida (exceso de HDTMA en solución) de la sólida (zeolita recubierta con HDTMA) mediante centrifugado, se realiza un lavado con agua destilada agitando los tubos durante 15 minutos y nuevamente retirando el líquido por centrifugado. Luego se deja secar la muestra al aire y está lista para utilizarse en los ensayos de adsorción de fenol.

Para los efectos del ensayo de isotermas de adsorción se prepararon soluciones acuosas de fenol de 28 a 2880 mg/l. A 12 y 20 tubos de centrifuga se agregaron 0,500 g de zeolita natural y modificada respectivamente, y se mezclaron cada uno con 10 ml de distintas soluciones de fenol.

Las suspensiones formadas de zeolitas y fenol contenidas en los tubos de centrífuga fueron agitadas por volteo durante 24 horas a 25 °C, hasta lograr el equilibrio en la adsorción de fenol. Luego fueron centrifugadas a 4000 rpm durante 20 minutos y se extrajo el líquido sobrenadante para la medición de concentraciones finales del contaminante.

**Medición de Concentración de Fenol por Espectroscopía de Absorción UV/Visible:** *Para la medición de las distintas soluciones de concentración inicial de fenol, y las concentraciones finales de fenol de los líquidos extraídos de las 12 muestras de zeolita natural y de las 20 de zeolita modificada, se utilizó un espectrómetro de absorción UV/Visible a determinación espectrofotométrica de 510 nm. (Ver figura 2.17).*

Previa medición de las muestras se preparó una curva de calibración con 6 muestras patrones de fenol de concentraciones de 0,1014 a 0,507 mg/l, las cuales permiten relacionar la absorción UV con las concentraciones de fenol.

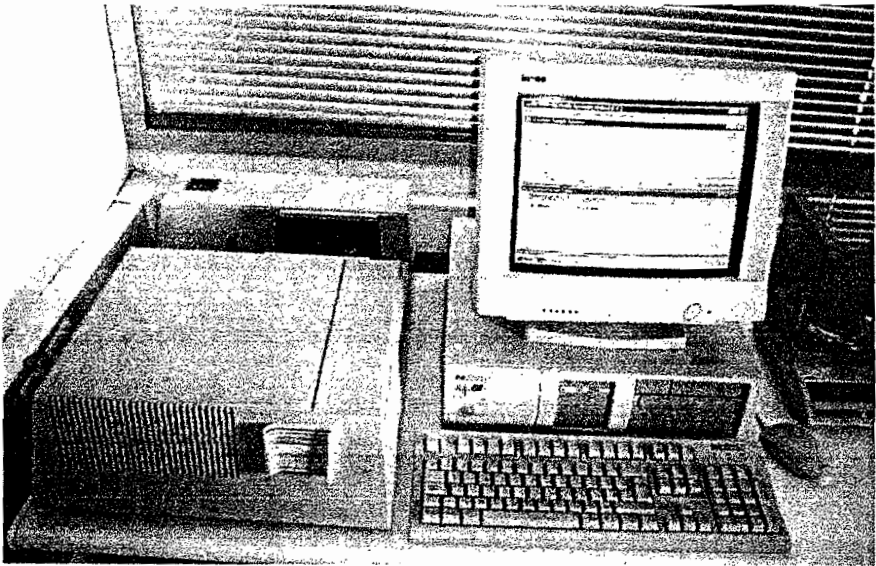
Para la preparación de las muestras a analizarse se siguieron los siguientes pasos:

- Como requerimiento del instrumento de medición se diluyó las muestras a 10, 25, 100, 250, 500 y 1000 partes dependiendo de las concentraciones presentes.
- A cada muestra le fue añadido una solución tampón de pH 9,5, una disolución de 4-aminoantipirina y una solución de ferricianuro potásico, formando una reacción con el fenol, obteniéndose un compuesto coloreado de antipirina. Este compuesto se agitó y se

esperó 20 minutos hasta que se establezca completamente la reacción.

- Se midió la absorbancia UV de cada muestra en el instrumento y se anotaron los resultados.

Los resultados del análisis de las muestras por espectroscopía de absorción UV/Visible son dados en nanómetros, valores de longitud de onda, y por medio de la curva de calibración convertidos a valores de concentración de fenol, dados en miligramos por litro.



**Figura 2.17: Espectrómetro de absorción UV/Visible**

# CAPÍTULO 3

## 3. RESULTADOS

El siguiente capítulo muestra los resultados de la caracterización de las muestras y los resultados de los ensayos de modificación por HDTMA y adsorción de fenol.

### 3.1 Caracterización de las muestras BR-2, BR-4 y Policía

#### **Difracción de rayos X (DRX)**

La técnica de difracción de rayos X nos proporciona información que permite identificar las zeolitas y sus especies mediante su patrón de difracción característico. También se pueden determinar las fases zeolíficas y no zeolíticas. Esta identificación está basada en la intensidad de difracción de rayos X según la variación del ángulo de incidencia  $2\theta$ . Este ángulo puede ser llevado a su correspondiente distancia interplanar, medida en ángstroms.

Estas variables son mostradas en los reportes o difractogramas y por medio de comparación con patrones se puede inferir que minerales se encuentran presentes en la muestra. Estos gráficos muestran la

variación de la intensidad de difracción en relación al avance del ángulo de incidencia en los cristales de los minerales.

**Análisis de difracción de rayos X de la muestra BR-2:** Los resultados de la difracción de rayos X para la muestra BR-2 son mostrados en la tabla 7. Correspondiendo a cada intensidad se presenta el espaciamiento interplanar; las intensidades son relativas y la mayor de ellas le corresponde un valor de 100. Los picos en las intensidades indican una presencia mayoritaria de un mineral.

Para el análisis de las fases zeolíticas se usaron los patrones de difracción de rayos X de la *Asociación Internacional de Zeolita (IZA por sus siglas en inglés)*, mostrados en el Apéndice B. Para otros minerales presentes se usaron patrones del *ASTM Powder Diffraction File* (mediante análisis computacional).



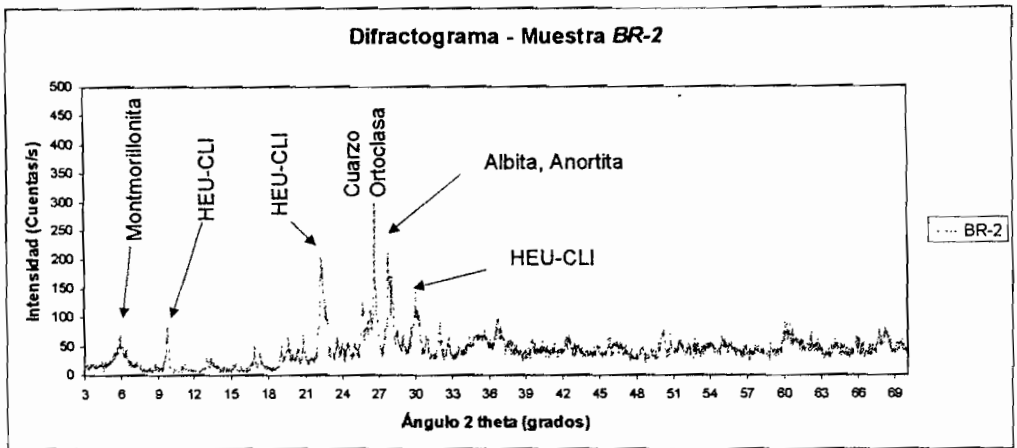
**TABLA 7**  
**RESULTADOS DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA LA**  
**MUESTRA BR-2**

Espaciamiento (Å)	Intensidad Relativa (%)	Mineral presente	Espaciamiento (Å)	Intensidad Relativa (%)	Mineral presente
14,95609	56,20	Montmorillonita	2,94775	20,98	Heu/CLI
8,93774	71,94	Heu/CLI	2,88840	11,48	
7,89959	20,88	Heu/CLI	2,79527	19,54	
6,77038	14,96	Heu	2,73257	6,91	
6,59771	14,69		2,56914	10,36	
5,78731	4,72		2,51911	10,39	
5,23944	14,70		2,45259	13,34	Cuarzo
5,11203	13,59	Heu	2,28204	5,28	
4,64616	15,14	Heu	2,12455	6,06	
4,51165	27,89	Montmorillonita	1,98118	3,66	
4,34090	12,71		1,95726	3,42	
4,24765	24,67	Cuarzo	1,87799	3,04	
3,97957	75,81	Heu/CLI	1,81782	9,34	Cuarzo
3,89500	29,06	Montmorillonita	1,79571	4,74	
3,75985	12,44		1,76966	4,50	
3,69300	11,42		1,69358	3,48	
3,63587	14,29		1,66841	4,54	
3,55065	14,41	Heu	1,65129	3,08	
3,46256	40,52	Heu/CLI	1,61533	2,36	
3,38696	32,21	CLI	1,59419	1,57	
3,34031	100,00	Cuarzo	1,54120	5,57	Cuarzo
3,20339	60,56	Albita	1,45275	1,70	
3,17929	48,47	Heu/CLI	1,41564	1,77	
3,12868	15,37	Heu	1,38267	4,89	Cuarzo
3,07452	11,82	Heu	1,37348	4,37	Cuarzo

**Leyenda:** HEU: heulandita, CLI: clinoptilolita.

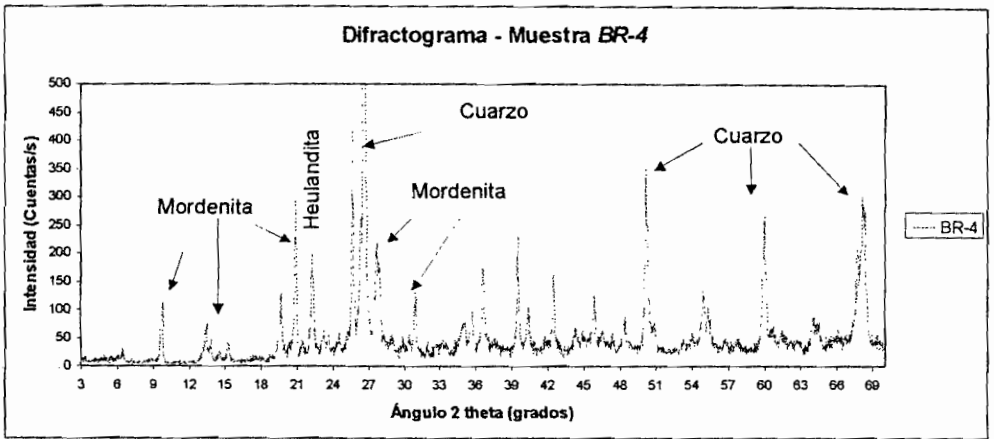
De la interpretación realizada por comparación con los patrones de la IZA y las fichas de difracción ASTM se establece que las especies de zeolitas heulandita y clinoptilolita, junto al cuarzo representan las fases mayoritarias; y esmectitas (montmorillonita) y feldespatos (albita, anortita, ortoclasa), las fases minoritarias de la muestra BR-2. Los

códigos de las fichas ASTM para los minerales mencionados son: clinoptilolita (25-1349 y 39-1383), heulandita (13-0196, 41-1357 y 25-0144), cuarzo (78-2315), esmectitas y feldespatos. Las fases mayoritarias, se puede observar en la figura 3.1, que corresponde al difractograma de la muestra BR-2.



**Figura 3.1: Difractograma de la muestra BR-2**

**Análisis de difracción de rayos X de la muestra BR-4:** El mismo análisis desarrollado en la muestra BR-2 es seguido para la muestra BR-4. El difractograma se observa en la figura 3.2. En ella se presenta la relación de la intensidad de los rayos X (cuentas/s) y el ángulo de incidencia  $2\theta$ .



**Figura 3.2: Difractograma de la muestra BR-4**

Los resultados de la difracción de rayos X para la muestra BR-4 y la interpretación de los minerales presentes se muestran en la tabla 8.

**TABLA 8**  
**RESULTADOS DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA LA**  
**MUESTRA BR-4**

Espaciamento (Å)	Intensidad Relativa (%)	Mineral presente	Espaciamento (Å)	Intensidad Relativa (%)	Mineral presente
13,46277	4,56	MOR	2,88718	4,62	MOR
8,95302	12,66	MOR/HEU	2,55343	2,17	
6,52469	7,66	MOR	2,51450	2,96	MOR
6,34514	2,93	MOR	2,45359	6,93	Cuarzo
6,03615	1,39	MOR	2,27970	6,76	Cuarzo
5,77795	2,96	MOR	2,23479	2,63	Cuarzo
4,51343	7,28	MOR	2,12597	4,68	Cuarzo
4,24357	19,76	Cuarzo	2,04337	1,17	MOR
4,12025	1,74		1,97965	3,29	Cuarzo
3,98701	11,37	MOR/HEU	1,94977	1,09	MOR
3,81903	2,65		1,87758	1,61	MOR
3,75384	2,67		1,81792	8,72	Cuarzo
3,61622	2,01		1,79125	1,07	
3,46961	20,15	MOR	1,67238	3,30	Cuarzo
3,38412	12,45	MOR	1,65692	1,42	Cuarzo
3,33821	100,00	Cuarzo	1,54162	5,54	Cuarzo
3,21926	9,58	MOR/Sanidina	1,45331	1,09	Cuarzo
3,18823	7,70	anortita	1,38155	3,64	Cuarzo
3,07583	1,76	HEU	1,37486	5,47	Cuarzo
2,98689	1,36	HEU	1,37107	4,51	Cuarzo

**Leyenda:** MOR: Mordenita, HEU: Heulandita

De la interpretación realizada se establece que el cuarzo junto a la especie mordenita representan la fase mayoritaria (relación cuarzo/mordenita = 1,5), y existen trazas de heulandita y feldespatos. Las fichas ASTM empleadas en la comparación son: mordenita (01-70-0232), cuarzo (78-2315), heulandita (76-3213), anortita (73-1435).

**Análisis de difracción de rayos X de la muestra Policía:** Los resultados de la difracción de rayos X y la interpretación de los minerales presentes en la muestra Policía se presentan en la tabla 9.

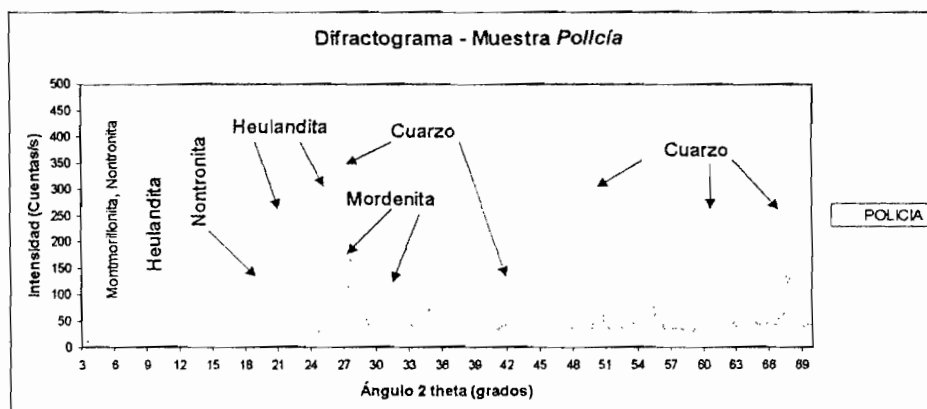
**TABLA 9**  
**RESULTADOS DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA LA**  
**MUESTRA POLICÍA**

Espaciamento (Å)	Intensidad Relativa (%)	Mineral presente	Espaciamento (Å)	Intensidad Relativa (%)	Mineral presente
14,82739	9,48	Montmorillonita	2,79690	1,42	
13,45731	7,43	MOR	2,67525	1,01	
8,96500	18,48	MOR/HEU	2,57264	2,50	
6,77550	2,40	HEU	2,51568	3,57	MOR
6,56681	9,07	MOR	2,45470	7,52	MOR/HEU
6,34091	3,28		2,27921	5,45	
6,07622	1,39	MOR	2,23559	3,01	
5,76384	3,19	MOR	2,12601	4,22	
5,13899	0,63		2,04573	1,28	
4,50573	9,00	MOR	2,03034	1,50	
4,24441	22,49	Cuarzo	1,97969	2,63	
4,12141	2,77		1,94835	1,32	
3,99155	13,41	MOR/HEU	1,88278	1,26	
3,82570	3,44	Montmorillonita	1,81747	9,42	Cuarzo
3,47207	20,85	MOR	1,71850	0,77	
3,38659	12,71	MOR/HEU	1,67071	2,67	Cuarzo
3,33937	100,00	Cuarzo	1,59411	0,94	
3,21497	11,14	MOR	1,54161	5,38	Cuarzo
3,18527	7,91	HEU/anortita	1,50748	0,84	
3,12622	3,23	HEU	1,45263	1,00	
3,07499	2,33	HEU	1,38225	3,49	Cuarzo
2,97923	3,91	HEU	1,37518	4,80	Cuarzo
2,89378	5,74	MOR	1,37164	4,15	Cuarzo

**Leyenda:** MOR: Mordenita, HEU: Heulandita

De la interpretación realizada se establece que el cuarzo (05-0490) y la especie de zeolita mordenita (29-1257, 06-0239) y heulandita representan las fases mayoritarias; y, esmectitas: montmorillonita (13-

0259), nontronita (29-1497), y feldespatos: labradorita y ortoclasa (08-0048) las fases minoritarias de la muestra Policía. El difractograma es presentado en la figura 3.3.



*Figura 3.3: Difractograma de la muestra Policía*

### Fluorescencia de rayos X (FRX)

Los análisis por fluorescencia de rayos X presentan como resultado los porcentajes de masa referidos a óxidos y los porcentajes de masa de los elementos presentes. Los resultados de los elementos constituyentes en forma de óxidos de las muestras BR-2, BR-4 y Policía son presentados en la tabla 10, y en forma de elementos químicos junto al valor de pérdida por calcinación en la tabla 11.

**TABLA 10**  
**DATOS DE ANÁLISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X:**  
**ÓXIDOS**

Muestra	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	MgO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	MnO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)
BR-2	54,61	13,64	9,13	4,36	1,60	0,786	0,592	0,378	0,292	0,137
BR-4	73,87	10,86	1,67	2,34	1,08	0,189	0,268	--	0,477	--
Policía	65,91	11,43	4,83	3,70	0,774	0,311	0,419	0,093	0,361	0,067

*Las unidades de porcentaje se refieren al porcentaje de masa de los óxidos presentes en la muestra.*

**TABLA 11:**  
**DATOS DE ANÁLISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X:**  
**ELEMENTOS**

Muestra	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	Ca (%)	K (%)	Mg (%)	Ti (%)	Mn (%)	Na (%)	P (%)	PPC (%)
BR-2	25,43	7,22	3,12	6,39	1,33	0,47	0,36	0,29	0,22	0,06	14,47
BR-4	34,47	5,75	1,17	1,67	0,90	0,11	0,16	--	0,35	--	9,24
Policía	30,77	6,05	2,65	3,38	0,64	0,19	0,25	0,07	0,27	0,03	12,10

*Las unidades de porcentaje se refieren al porcentaje de masa de los elementos presentes en la muestra. PPC: Pérdidas por calcinación.*

El análisis de estos resultados nos brindan datos importantes, entre otros, la predominancia de cationes, la relación Si/Al, y la fórmula química empírica de las muestras.

De los resultados de la tabla 11 podemos observar en términos generales que los cationes con mayor significancia siguen la relación: Ca > Fe > K; y por otro lado, los cationes con menor significancia son Mg, Mn y Na. Por

lo tanto podemos inferir que estamos ante la presencia de zeolitas cálcicas o con predominancia de calcio sobre otros cationes.

**Relación Si/Al:** La relación Si/Al es la razón de los porcentajes de masas de los elementos Si y Al. Esta relación con valores entre 2 y 7 es característica de las zeolitas o grupos de zeolitas naturales.

Para la muestra BR-2, la relación Si/Al mostrada en la tabla 12, y en comparación con valores citados por Gianneto, [14], nos indica que la zeolita presente se encuentra en el rango de la heulandita (entre 2,9 y 4,0). En la muestra BR-4, la relación Si/Al es mayor a 5, criterio que determina la presencia de mordenita. Con respecto a la muestra Policía, la relación Si/Al también es mayor a 5, por lo que inferimos la presencia de mordenita.

La diferencia entre las relaciones Si/Al de BR-4 y Policía pueden explicarse por medio de la presencia de otros minerales asociados, y particularmente la presencia mayoritaria de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) que aumenta ligeramente la relación Si/Al en la muestra BR-4.



TABLA 12

## RESULTADO DE LA RELACIÓN SI/AL PARA LAS TRES MUESTRAS

Muestra	Si (%)	Al (%)	Relación Si/Al
BR-2	25,43	7,22	3,52
BR-4	34,47	5,75	5,99
Policía	30,77	6,05	5,09

Los porcentajes del Si y Al están dados en masa del elemento con respecto a la masa de la muestras

**Fórmula calculada de las muestras:** Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado de metodología, calculamos la fórmula química empírica de la muestra, usando los resultados de la tabla 11. Para efectos de demostración realizamos los cálculos con la muestra BR-2.

1. Porcentaje de masa de oxígeno:

$$\% \text{ Oxígeno} = 100 - \Sigma (\% \text{ elementos}) - \text{Pérdidas por calcinación}$$

$$\% \text{ Oxígeno} = 100 - (25,43 + 7,22 + 6,39 + 3,12 + 1,33 + 0,474 + 0,355 + 0,293 + 0,217 + 0,0597) - 14,47 = 40,64$$

2. Razón porcentaje de masa de oxígeno a su peso atómico:

$$\text{Factor Oxígeno} = \% \text{ Oxígeno} / \text{Peso atómico oxígeno}$$

$$\text{Factor Oxígeno} = 40,64 / 16 = 2,54$$

3. Número de átomos correspondientes al elemento aluminio:

$$\text{Al} = (\% \text{ Al}) \times (72) / (\text{Factor Oxígeno}) \times (\text{Peso atómico aluminio})$$

$$\text{Al} = (7,22) \times (72) / (2,54) \times (27) = 7,58$$

4. Número de átomos correspondientes a los demás elementos siguiendo la fórmula del paso 3:

$$\text{Si} = 25,74, \text{Fe} = 3,23, \text{Ca} = 2,21, \text{K} = 0,97, \text{Mg} = 0,55, \text{Ti} = 0,21,$$

$$\text{Mn} = 0,15, \text{Na} = 0,27, \text{P} = 0,054, \text{H}_2\text{O} = 22,79$$

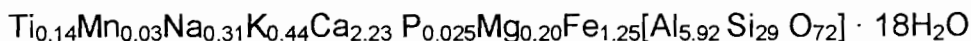
Con los resultados obtenidos de los números de átomos calculados en el numeral 3 y 4, la fórmula calculada para la muestra BR-2 es:



Siguiendo el mismo procedimiento, la fórmula calculada para la muestra BR-4 es:



Y para la muestra Policía es:



## Espectroscopía de absorción infrarroja

El análisis de las muestras por espectroscopía de absorción infrarroja nos proporciona información complementaria sobre los minerales asociados a las muestras.

Para el análisis de las curvas se usaron patrones de espectrogramas de diversos minerales como zeolitas, cuarzo, esmectitas y feldespatos. Estos patrones fueron tomados del *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures* de H. W. van der Marel y H. Beutelspacher.

Las vibraciones características (patrones) de los minerales presentes en las muestras analizadas son:

- Heulandita y clinoptilolita: **3606**, **3218**, 3435, 1630, 1200, **1060**, **1050**, **1016**, 665, 603, **465**, **451**  $\text{cm}^{-1}$ ,
- Mordenita: 3610, 3260, **3436**, 1648, 1221, **1060**, 803, 695, 630, 454, **440**  $\text{cm}^{-1}$ ,
- Cuarzo: **1172**, **1082**, **798**, **778**, 693, **512**, **478** y **460**  $\text{cm}^{-1}$ ,
- Montmorillonita: **3624**, 3420, 3225, 1630, **1038-1026**, 915, 845-835, 522 y **467**  $\text{cm}^{-1}$ ,
- Nontronita: **3560**, 3400, 3220, 1630, **1020**, 815, 675, **492** y 451  $\text{cm}^{-1}$ ,
- Albita: **1150**, **1096**, **1035**, **995**, 786, 760, 744, 650, **594**, 536, 467 y 428  $\text{cm}^{-1}$ ,

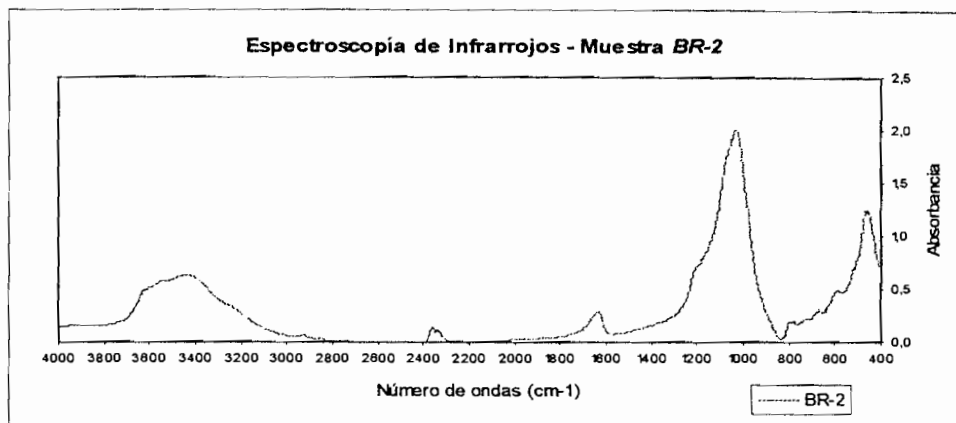
- Anortita: **1143, 1082, 1020, 932**, 757, 727, 625, **578**, 543, 488, 472  
428  $\text{cm}^{-1}$ ,
- Labradorita: **1149, 1096, 998, 946**, 776, 746, 630, **584**, 540, 468  
428  $\text{cm}^{-1}$ ,
- Ortoclasa: **1128, 1042, 1005, 770**, 646, **589**, 545, 469 y 437  $\text{cm}^{-1}$ ,

donde los valores acentuados son las bandas que existen con mayor intensidad.

Con respecto al análisis general de las espectrografías, de las curvas no se pudo inferir con seguridad la especie de zeolita presente en cada muestra, pero sí, que se trataba de curvas de absorción infrarroja características de zeolitas.

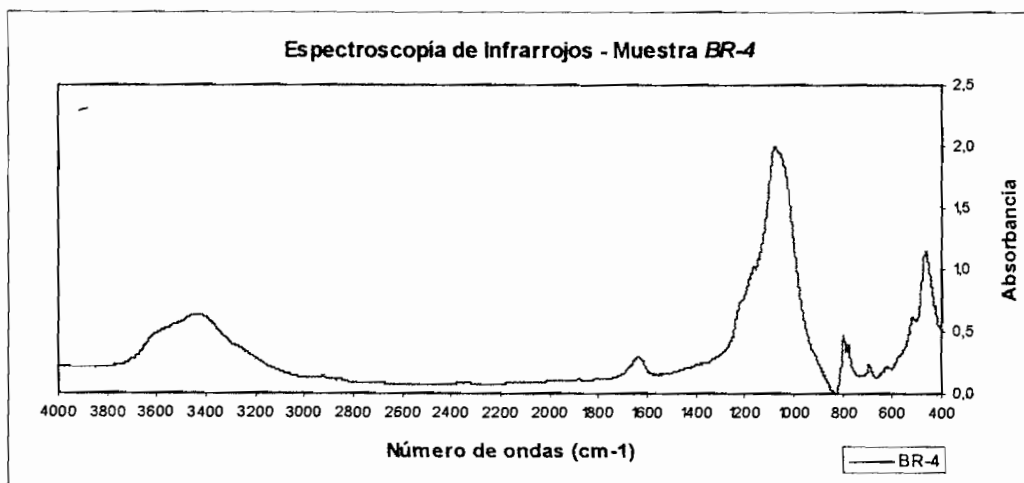
***Análisis de absorción infrarroja de la muestra BR-2:*** La espectrografía de absorción infrarroja de la muestra BR-2 es mostrada en la figura 3.4. En ella se observa la relación entre la absorbancia de energía infrarroja irradiada en la muestra y las vibraciones características que se producen en los enlaces de las moléculas de los elementos presentes en las muestras.

Según los patrones de comparación, cambios de las intensidades de absorbancia dieron como resultado la presencia de cuarzo, montmorillonita y feldespato.



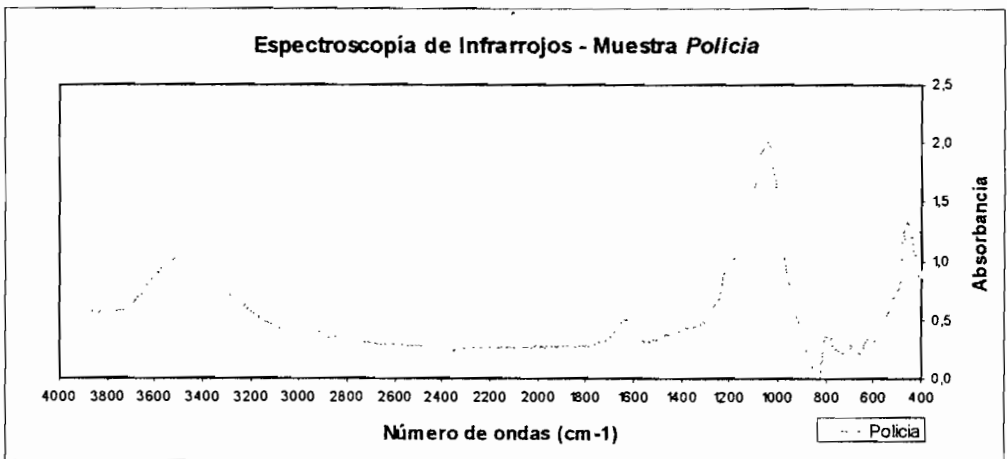
**Figura 3.4: Espectrografía de absorción infrarroja de la muestra BR-2**

**Análisis de absorción infrarroja de la muestra BR-4:** La espectrografía de absorción infrarroja de la muestra BR-4 es mostrada en la figura 3.5. Siguiendo los mismos criterios de comparación con los patrones seleccionados, los cambios de las intensidades de absorbancia dieron como resultado la alta presencia de cuarzo.



**Figura 3.5: Espectrografía de absorción infrarroja de la muestra BR-4**

**Análisis de absorción infrarroja de la muestra Policía:** La espectrografía de absorción infrarroja de la muestra Policía es mostrada en la figura 3.6. Con los mismos criterios de comparación, los cambios de las intensidades de absorbancia dieron como resultado la presencia de cuarzo y en menor medida montmorillonita y feldespatos.



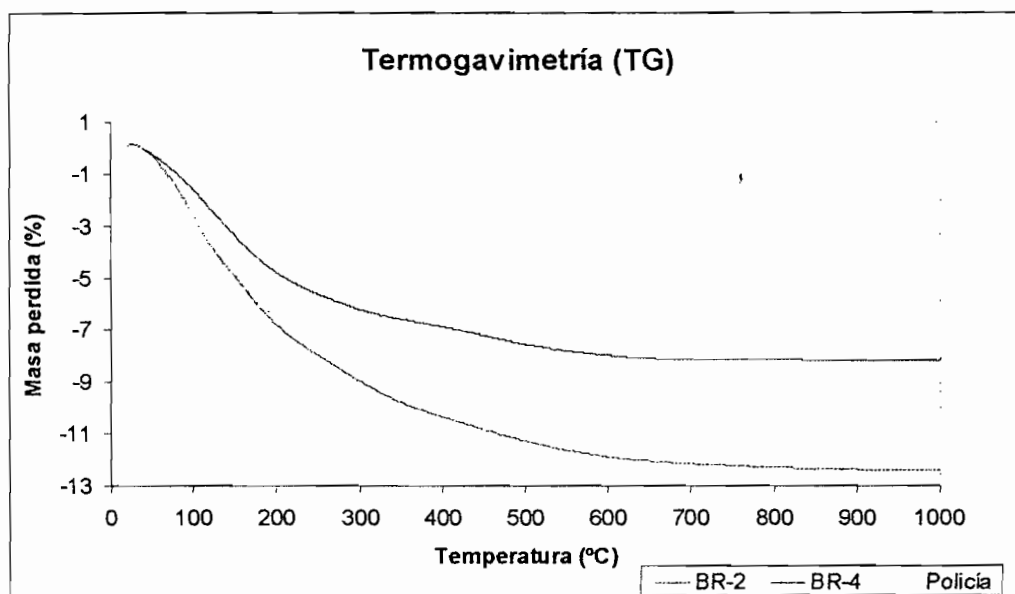
**Figura 3.6: Espectrografía de absorción infrarroja de la muestra Policía**

### Métodos Térmicos

Los resultados se presentan agrupando las tres curvas de las diferentes muestras BR-2, BR-4 y Policía según la técnica utilizada.

**Termogravimetría (TG):** La primera curva presenta el análisis termogravimétrico (TG), mostrado en la figura 3.7, la cual presenta la

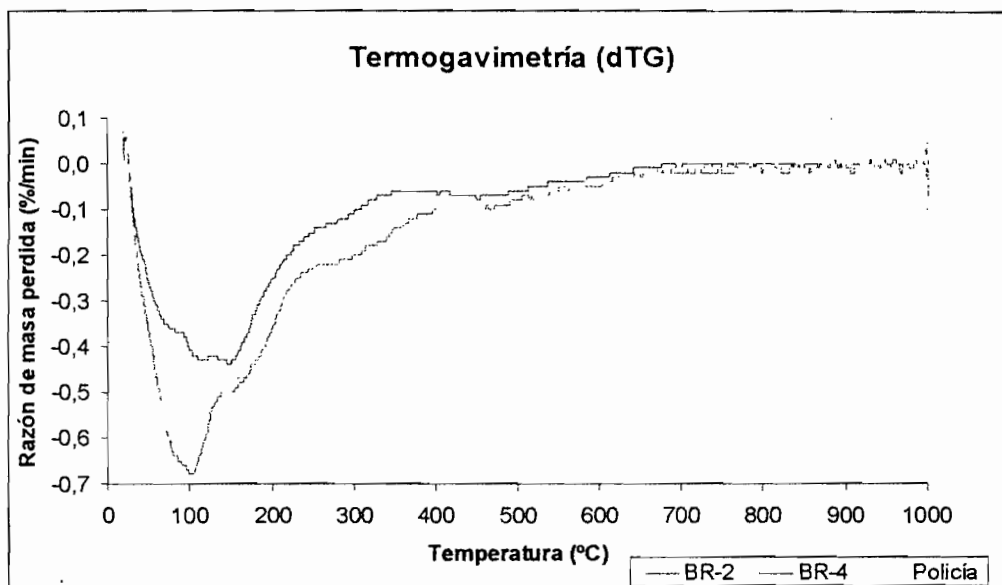
variación o pérdida de masa de las muestras con respecto al incremento controlado de temperatura.



**Figura 3.7: Gráfico de termogravimetría(TG) de las muestras**

Podemos apreciar que la muestra BR-4 presenta una menor pérdida de peso en comparación a las muestras BR-2 y Policía. Esto indica que la muestra BR-4 posee menos o muy pocos minerales hidratados (esmectitas o zeolitas) o una mayor cantidad de cuarzo, el cual no posee agua estructural.

**Derivada Termogravimétrica (dTG):** La curva dTG muestra los mínimos y máximos de la curva TG. Puede verse las curvas dTG para las muestras BR-2, BR-4 y Policía en la figura 3.8.

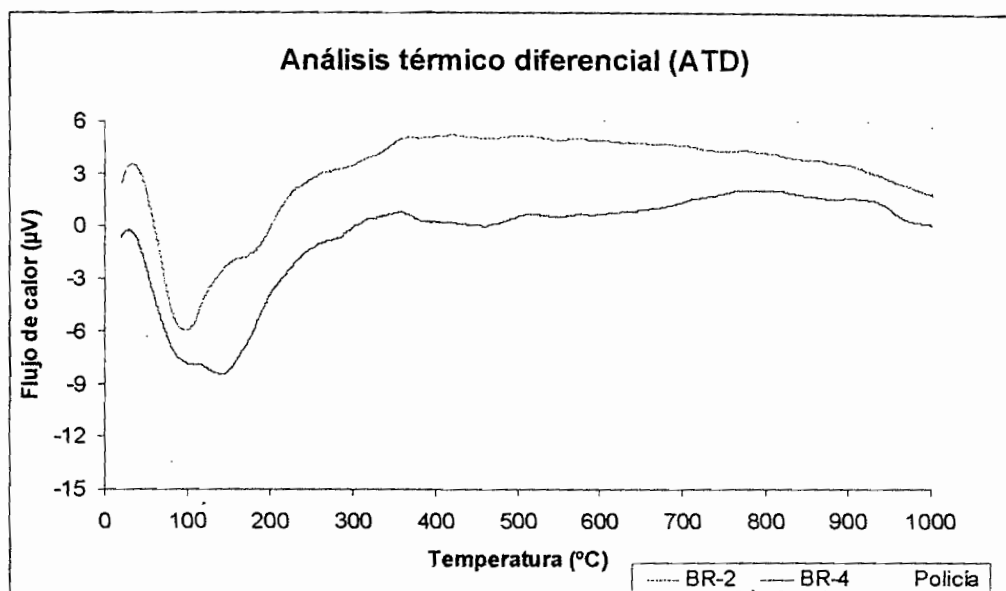


**Figura 3.8:** Gráfico de termogravimetría (dTG) de las muestras

En el rango de temperatura entre 80 y 200 °C podemos observar en la muestra BR-4 tres efectos endotérmicos debidos a los tres tipos de moléculas de agua de las zeolitas. En las muestras BR-2 y Policía, además de los efectos de la zeolita, podemos observar el agua interlamínar de las esmectitas.

**Análisis térmico diferencial (ATD):** La figura 3.9 muestra la diferencia de temperatura entre las muestras de referencia y patrón, expresado en microvoltios (proporcional a unidades de energía) y el incremento de temperatura.





**Figura 3.9: Gráfico de análisis térmico diferencial (ATD) de las muestras**

En la figura 3.9 se puede observar una tendencia semejante entre las muestras BR-2 y Policía, desde los 50 °C hasta los 250 °C. Según esta observación y refiriéndonos al *Handbook of determinative methods in clay mineralogy*, (1987), estos picos endotérmicos (flujo de calor negativo) corresponden a la presencia de esmectitas. Alrededor de los 450 °C se presenta otro pico endotérmico de baja intensidad en las muestras BR-4 y Policía, patrón que nos indicaría que la especie esmectítica existente es la nontronita.

### Microscopia electrónica de barrido

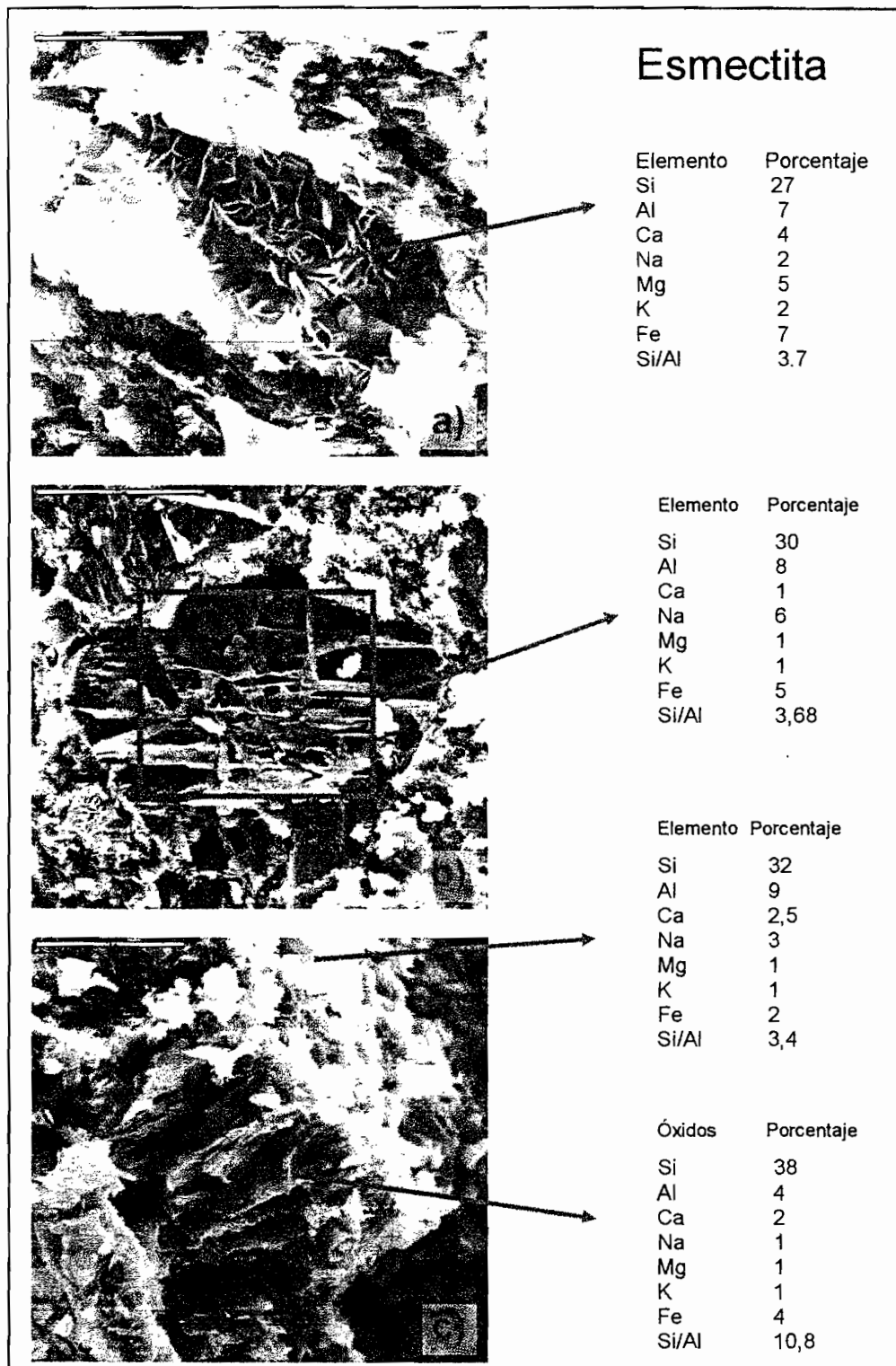
**Muestra BR-2:** Las microfotografías presentadas en la figura 3.10, son un resumen de la composición y distribución espacial de la

muestra. La repartición de tamaños es heterométrica, oscilando desde cristales de algunas micras hasta los 10-20  $\mu\text{m}$ . Presenta una porosidad grande con diversidad de tipo de poros (poros intercrystalinos de tipo fisural, escasos poros esféricos y en general muy irregulares con tendencia a formas de "botella" o esqueléticas) con una gran interconexión entre ellos. De manera que tendrá una gran porosidad libre, siendo por el contrario la porosidad atrapada muy baja. Las dimensiones de poros son de 4-6  $\mu\text{m}$  de ancho por varias decenas de micrómetros de longitud. El grado de cristalinidad es bajo aunque existen diferencias acusadas entre los distintos componentes mineralógicos: esmectitas con cristales de varias micras de alta cristalinidad y aristas de cristales bien definidas al lado de otros de la misma composición de tamaños mucho más pequeños (1-2  $\mu\text{m}$ ). La estructura observada forma bandeados de distinta composición en los materiales siliceo-aluminosos y tiene formas con tendencias más redondeadas en los detríticos (cuarzo y feldespatos). Estos últimos rodeados en una masa de esmectitas y zeolitas. La composición observada es próxima a la ya definida por otras técnicas, zeolitas (heulandita y clinoptilolita), cuarzo y otros componentes minoritarios.

En la microfotografía a) de la muestra BR-2 se aprecia una masa de esmectitas con algunos cristales de cuarzo no muy netos. Los cristales que atraviesan la imagen en diagonal de la parte superior izquierda a

inferior derecha, teniendo una relación Si/Al un poco alta pero con la presencia de Fe por encima del 1-2 %, nos hace pensar que el cristal se trata de una nontronita.

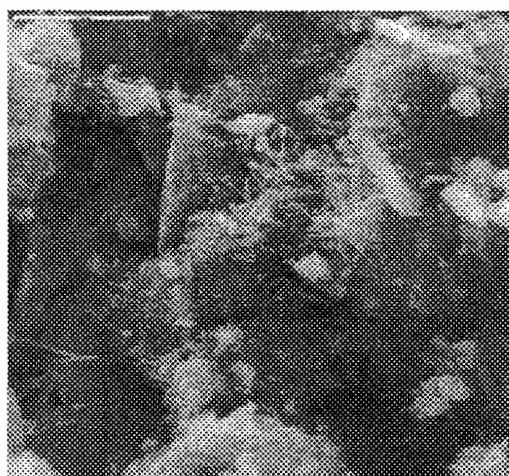
La microfotografía b) pone de manifiesto lo apuntado en párrafos anteriores sobre la porosidad de la muestra y su tipo. Además es posible apreciar unos 6 a 8 cristales idiomorfos de cuarzo de dimensiones de 4 a 6  $\mu\text{m}$ . Se observa la formación de heulandita-clinoptilolita a partir de una esmectita (cristales alargados del medio de la imagen).



**Figura 3.10: Fotografías de microscopía electrónica de barrido para la muestra BR-2**

La microfotografía c) muestra con más detalle lo expuesto en la fotografía b) sobre la formación de heulandita-clinoptilolita a partir de esmectitas. Igualmente se observan en segundo término cristales de cuarzo y porosidad con un sistema de poros alargados en formas de tubos. Las variaciones en las composiciones químicas anotadas por el microanálisis no tienen un valor definitorio ya que estamos en pasos intermedios esmectitas-zeolitas y con una gran influencia en los datos de los cristales del entorno.

**Muestra Br-4:** La microfotografía de la muestra BR-4 se presenta en la figura 3.11. La muestra BR-4 presenta una composición mucho más homogénea que la muestra BR-2, y prácticamente solo está compuesta de cuarzo y mordenita, aunque también se pueden apreciar algunos escasos cristales de heulandita-clinoptilolita.



**Figura 3.11: Fotografías de microscopía electrónica de barrido para la muestra BR-4**

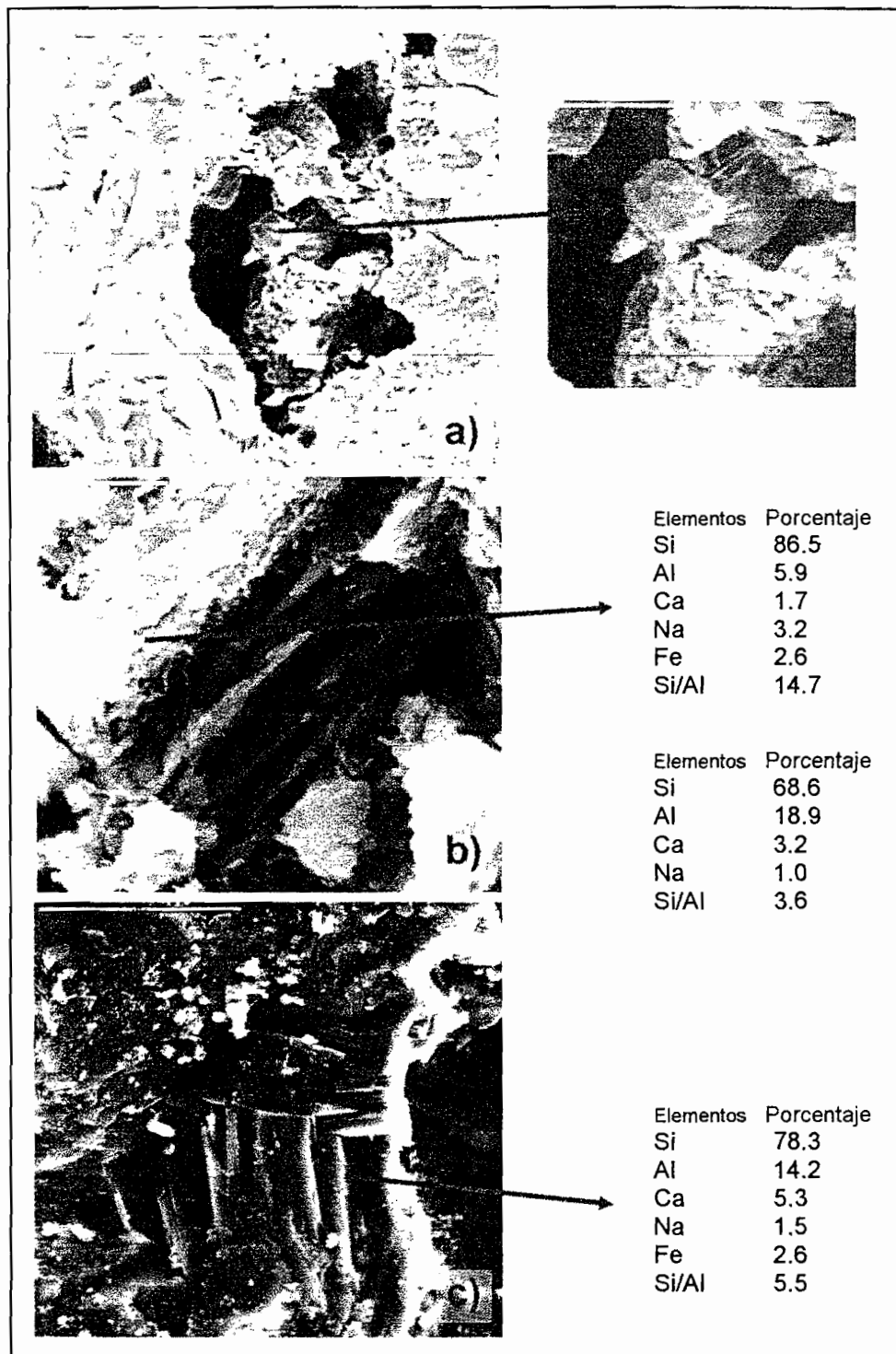
En la imagen se pueden distinguir las formas tabulares y en placas de las dos especies minerales y aunque en esta fotografía no aparece cuarzo en el estudio de la muestra por microscopía electrónica de transmisión se detectó en abundancia. En la parte inferior derecha se encuentra un poro de forma rómbica que corresponde a tamaños de  $0,5 \mu\text{m}$  de tipo intracristalino y que posiblemente sea de porosidad atrapada.

**Muestra Policía:** La microfotografía de la muestra Policía se presenta en la figura 3.12. La muestra Policía tiene una mayor semejanza con la muestra BR-4 que con la BR-2. Se observa un menor contenido en cuarzo en comparación a la muestra BR-4, pero mayor que la muestra BR-2. Predomina la presencia de mordenita en relación con la heulandita-clinoptilolita, y también hay presencia de montmorillonita, nontronita y feldespatos pero en cantidades menores (componentes minoritarios).

Los pocos cuarzos y feldespatos que se han podido observar se presentan en formas prismáticas cortas y con bordes bien definidos y poco erosionados. Siempre aparecen las zeolitas asociadas a material esmectítico, aunque éste sea muy escaso.

La microfotografía a) de la figura 2.12 fue tomada para analizar un gran poro de  $15$  a  $20 \mu\text{m}$  de ancho por  $30$  a  $40 \mu\text{m}$  de largo. Se trata

de una porosidad intercrystalina, todos los bordes son de cristales de cristalinidad baja muy similar a las muestras anteriores y a las fotos anteriores. La diferenciación es la forma irregular de este poro que queda muy manifiesta y existen al lado poros de tamaño de décimas de micra que se trataría de una porosidad intracrystalina (dentro del cristal) a diferencia de la otra que es intercrystalina (entre cristales de distinta composición). Esta porosidad sería interesante relacionarla con los problemas de distensión debido al tratamiento recibido (molienda manual) y podrían por tanto ser poros fisurales de ruptura entre los distintos materiales que conforman la muestra.



**Figura 3.12: Fotografías de microscopía electrónica de barrido para la muestra Policia**

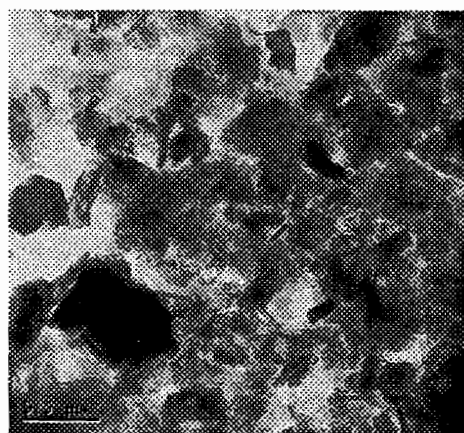


Las imágenes b) y c) de la figura 3.12 corresponden a detalles de los diferentes minerales que están en la muestra: mordenita y esmectitas (imagen b), y la imagen c) idéntica que la anterior; con un “tarugo” de cuarzo alotriomorfo y con una especie de exfoliación en la mordenita que es posible intuir tenga relación con el tratamiento a que ha sido sometida la muestra. La cristalinidad de esta mordenita es mayor que en la imagen anterior, aunque sea la misma muestra.

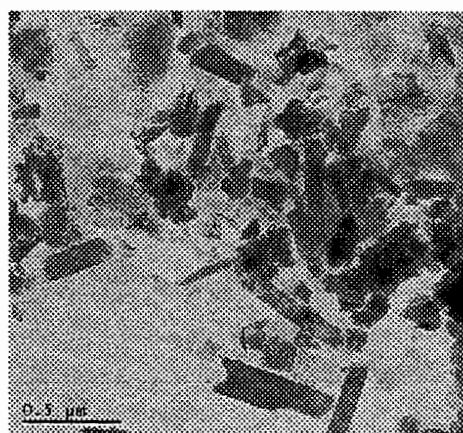
### **Microscopia Electrónica de Transmisión**

El estudio bajo la técnica de microscopía electrónica de transmisión no hace más que confirmar, como es lógico, los resultados obtenidos con el microscopio electrónico de barrido. Las imágenes presentadas en la figura 3.13 así lo demuestran.

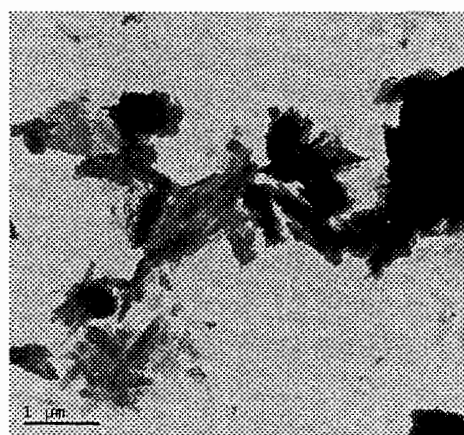
Se observa baja cristalinidad, salvo en algún cristal de cuarzo aislado, existe presencia de tamaño de cristales de 2 a 20  $\mu\text{m}$  y por tanto muestras las muestras son de carácter heterométricas, etc.



a) Muestra BR-2



b) Muestra BR-4



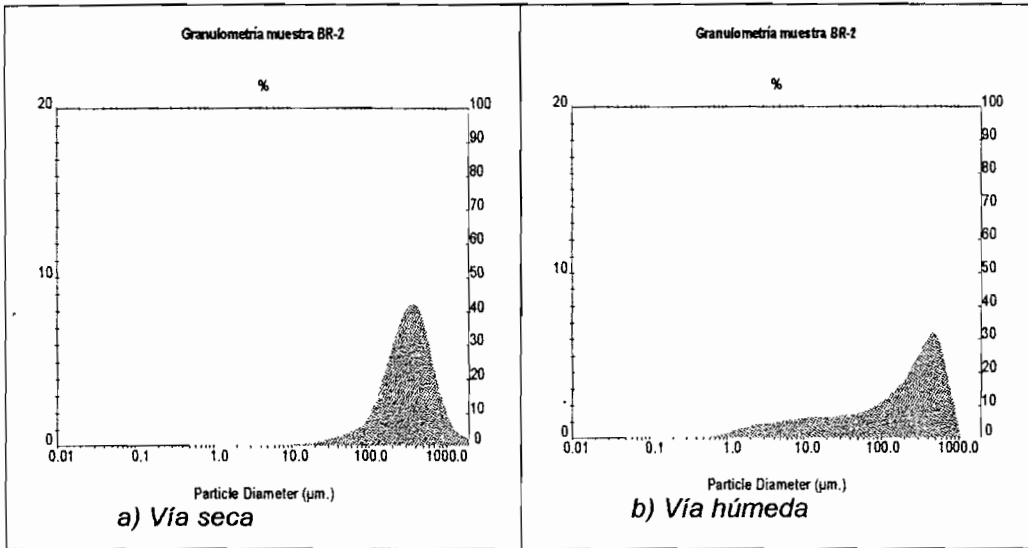
c) Muestra Policía

**Figura 3.13: Fotografía de microscopía electrónica de transmisión: a) BR-2, b) BR-4, y c) Policía**

### **Distribución de tamaño de partículas**

Los resultados de la distribución de tamaño de partículas se presentan en curvas de distribución relativa y frecuencia acumulada. La distribución se analizó por medio de dos técnicas, vía seca y vía húmeda.

**Muestra BR-2:** Los resultados tanto por vía seca como húmeda se muestran en la figura 3.14.

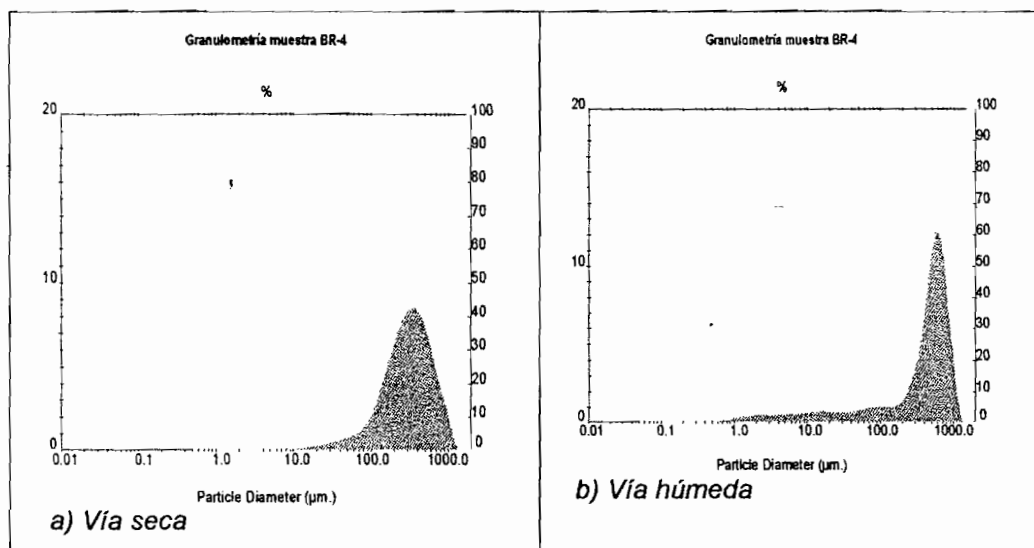


**Figura 3.14: Distribución acumulada (línea) y distribución de frecuencias (área) de BR-2**

Los análisis realizados por vía húmeda presentan una mayor proporción de partículas finas en comparación a los realizados por vía seca, y esta proporción se describe a continuación:

- Los primeros 50 % de la partículas están entre 1 y 100  $\mu\text{m}$ ,
- del 50 al 80 % de las partículas están entre 300 y 600  $\mu\text{m}$ ,
- BR-2: del 80 al 100 % de las partículas están entre 600 y 2000  $\mu\text{m}$ .

**Muestra BR-4:** Los resultados tanto por vía seca como húmeda se muestran en la figura 3.15.



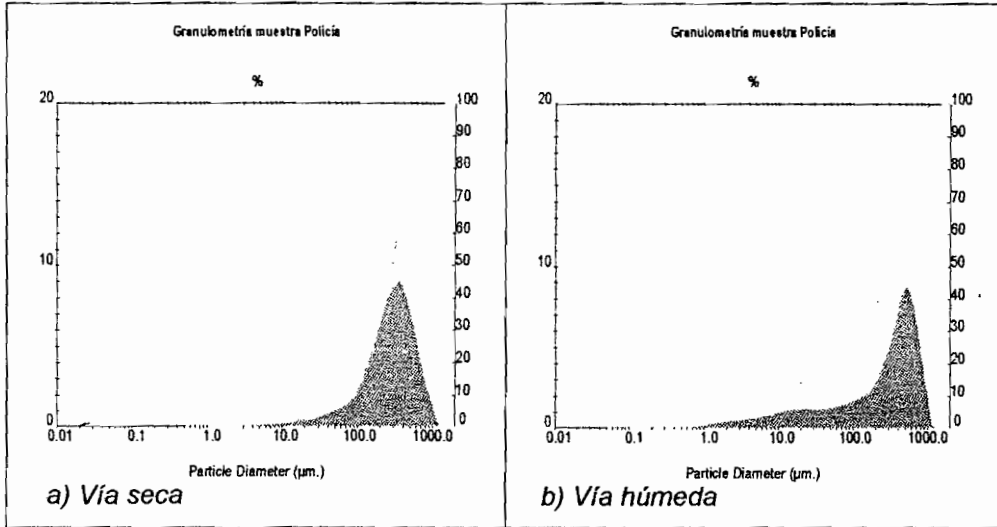
**Figura 3.15: Distribución acumulada (línea) y distribución de frecuencias (área) de BR-4**

Los análisis realizados por vía húmeda de esta muestra al igual que la muestra anterior presentan una mayor proporción de partículas finas en comparación a los realizados por vía seca, y esta proporción se describe a continuación:

- los primeros 50 % de las partículas están entre 1 y 500 µm,
- del 50 al 80 % de las partículas están entre 300 y 500 µm, y
- del 80 al 100 % de las partículas están entre 500 y 1200 µm,

**Muestra Policía:** Los resultados tanto por vía seca como húmeda se muestran en la figura 3.16. Los análisis realizados por vía húmeda de esta muestra al igual que las muestras anteriores presentan una mayor proporción de partículas finas en comparación a los realizados por vía seca, y esta proporción se describe a continuación:

- los primeros 50 % de las partículas están entre 1 y 300  $\mu\text{m}$ .
- del 50 al 80 % de las partículas están entre 300 y 500  $\mu\text{m}$ , y
- del 80 al 100 % de las partículas están entre 500 y 1100  $\mu\text{m}$ .



**Figura 3.16: Distribución acumulada (línea) y distribución de frecuencias (área) de Policía**

### Superficie específica

Los resultados de esta técnica muestran valores de superficie específica de las porosidades y canales de las muestras expresadas

en unidades de metros cuadrados por gramo. Se presentan dos resultados para cada muestra, la superficie evaluada en adsorción y la evaluada en desorción, se incluye el tiempo aproximado de medición y el porcentaje de pérdida de peso. Los resultados de esta técnica son mostrados en la tabla 13.

**TABLA 13**  
**RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE SUPERFICIE ESPECÍFICA DE**  
**LAS MUESTRAS**

Muestra	Superficie adsorción (m <sup>2</sup> /g)	Superficie desorción (m <sup>2</sup> /g)	Condiciones
BR-2	82	38	10 minutos, 10 % pérdida peso
BR-4	130	113	30 minutos, 8 % pérdida peso
Policía	36	38	5 minutos, 10 % pérdida peso

### Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

De acuerdo al procedimiento descrito en la metodología, sobre la obtención de la capacidad de intercambio catiónico de las muestras BR-2, BR-4 y Policía, las extracciones de líquidos correspondientes al intercambio catiónico total y externo se obtuvieron midiendo las concentraciones de los cationes Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, en el caso de CIC-total y Na<sup>+</sup> en el caso de CIC-externa mediante un espectrómetro

de plasma ICP. Estas concentraciones están en unidades de miligramos por litro. La tabla 14 presenta los resultados de concentración de los cationes que permiten calcular la capacidad de intercambio catiónico total para cada muestra.

**TABLA 14**  
**RESULTADO DE CONCENTRACIONES DE CA, K, MG Y NA DE**  
**LAS MUESTRAS ANALIZADAS**

Muestra	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)		K <sup>+</sup> (mg/l)		Mg <sup>2+</sup> (mg/l)		Na <sup>+</sup> (mg/l)	
BR-2 <sub>a</sub>	69.286	<b>73.33</b>	10.749	<b>11.80</b>	12.327	<b>13.59</b>	17.671	<b>18.49</b>
BR-2 <sub>b</sub>	77.367		12.847		14.859		19.293	
BR-4 <sub>a</sub>	50.082	<b>53.12</b>	1.433	<b>1.69</b>	3.626	<b>3.93</b>	30.398	<b>32.13</b>
BR-4 <sub>b</sub>	56.166		1.938		4.228		33.863	
Policía <sub>a</sub>	82.148	<b>83.32</b>	2.500	<b>2.44</b>	2.769	<b>2.65</b>	40.885	<b>39.27</b>
Policía <sub>b</sub>	84.483		2.370		2.538		37.663	

Nota: Los valores resaltados en negrillas corresponden al promedio de las muestras analizadas por duplicado.

Los resultados de la tabla 14 muestran el aporte individual de los cationes más importantes presentes en las zeolitas. Para el cálculo de la capacidad de intercambio total, estos resultados parciales deben ser llevados a unidades usualmente aceptadas de miliequivalentes por 100 gramos (meq/100 g).

Para obtener los miliequivalentes de cada catión referidos a 100 g de muestra, se siguen los siguientes pasos:

- Las concentraciones de cada catión expresadas en mg/l deberán ser referidas a 0,250 l que corresponden a los líquidos enrasados que lavaron 1 g de muestra (factor de 0,250 l/g).
- Luego el valor anterior de cada catión deberá ser referido a 100 g de muestra, es decir multiplicar por un factor de 100.
- Posteriormente el valor del paso anterior de cada catión deberá ser referido a las unidades de equivalentes, para lo cual éste debe ser dividido por el peso equivalente. Para el caso del sodio dividir por 22,90 mg, para el potasio por 39,10 mg, para el magnesio por 12,15 mg y para el calcio por 20,04 mg.

Dado que en la secuencia de cálculos antes mencionada sólo se utilizan factores para llevar las concentraciones de los cationes (en miligramos por litro) a meq/100 g, se pueden multiplicar todos los factores para cada catión, resultando en uno sólo, y que para cada catión sería lo siguiente: sodio multiplicar por 1,092, potasio por 0,639, para el magnesio por 2,057, y para el calcio por 1,248.

Los resultados de los cálculos señalados en el párrafo anterior se resumen en la tabla 15, la cual muestra en la última columna los



valores finales de la capacidad de intercambio catiónico total correspondiente a la suma de las capacidades parciales de cada catión.

**TABLA 15**  
**CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIÓNICO TOTAL DE LAS MUESTRAS**

Valores en miliequivalentes por cada 100 gramos

Muestra	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	CIC Total
BR-2	91,475	7,543	27,958	20,098	147,04
BR-4	66,272	1,078	8,077	34,940	110,37
Policía	103,937	1,557	5,458	42,708	153,65

Estos resultados de capacidad de intercambio catiónico total nos muestran una capacidad semejante entre las muestras BR-2 y Policía, y una capacidad menor para la muestra BR-4.

Para el cálculo de la capacidad de intercambio catiónico externa se siguen los mismos procedimientos de cálculos de la capacidad total, con la diferencia de que sólo se evalúa el aporte de catión sodio; los resultados se muestran conjuntamente en la tabla 16.

**TABLA 16**  
**CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO EXTERNA DE LAS**  
**MUESTRAS**

Muestra	Na <sup>+</sup> (mg/l)	Promedio Na <sup>+</sup> (mg/l)	Na <sup>+</sup> (meq/100 g)	CIC externa (meq/100 g)
BR-2 <sub>a</sub>	50,747	53,154	58,044	58,044
BR-2 <sub>b</sub>	55,560			
BR-4 <sub>a</sub>	36,969	40,950	44,717	44,717
BR-4 <sub>b</sub>	44,931			
Policía <sub>a</sub>	46,749	41,963	45,824	45,824
Policía <sub>b</sub>	37,177			

Los valores de la capacidad de intercambio catiónico externa muestran una aparente semejanza entre las muestras BR-4 y Policía, con un ligero aumento en la capacidad para la muestra BR-2. Para efectos de adsorción la muestra BR-2 cumpliría con mayor eficiencia el intercambio catiónico.

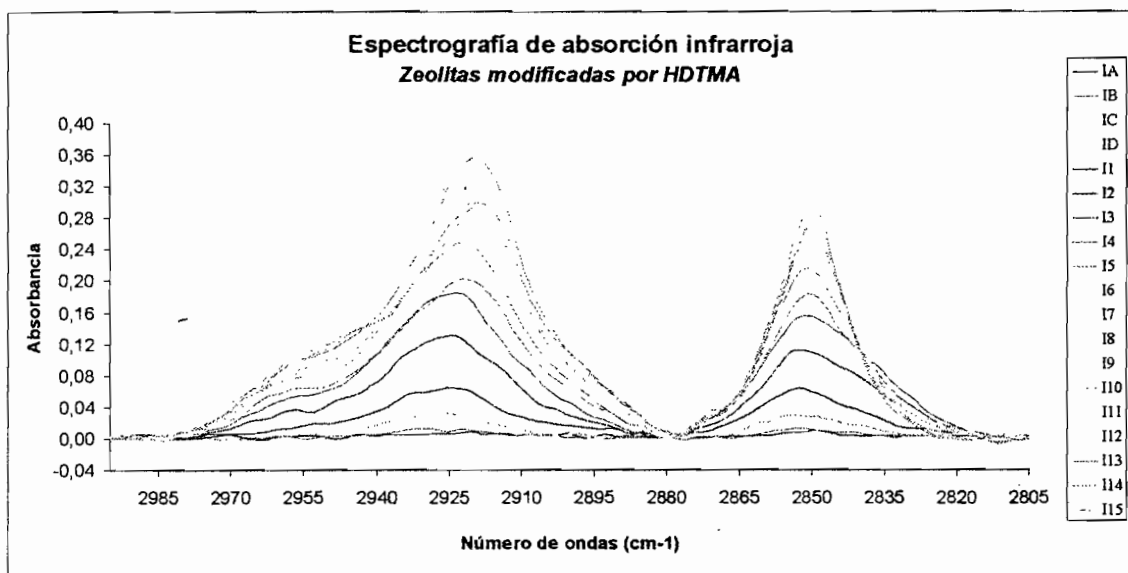
### 3.2 Ensayos de adsorción

Previo a los estudios de adsorción, los resultados de la caracterización de las muestras, y su respectivo análisis, nos indican que la muestra de interés para desarrollar la modificación química por HDTMA-Br y la adsorción de fenol corresponde a la muestra BR-4, debido a que presenta una homogeneidad mineral, permitiéndonos controlar los efectos del recubrimiento del surfactante solamente en la fase de

zeolita, ya que el mineral asociado, cuarzo, es inerte a los fenómenos de intercambio catiónico.

### Isoterma de adsorción de HDTMA-Br en zeolita

La capacidad de recubrimiento (adsorción) de la zeolita con HDTMA es evaluado cualitativamente mediante análisis por espectroscopía de absorción infrarroja, donde se muestran las intensidades de absorbancia en el rango de vibración de los enlaces  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  de las moléculas de HDTMA. Estas curvas para distintas concentraciones iniciales de HDTMA desde 0,16 a 56 mM son mostradas en la figura 3.17.

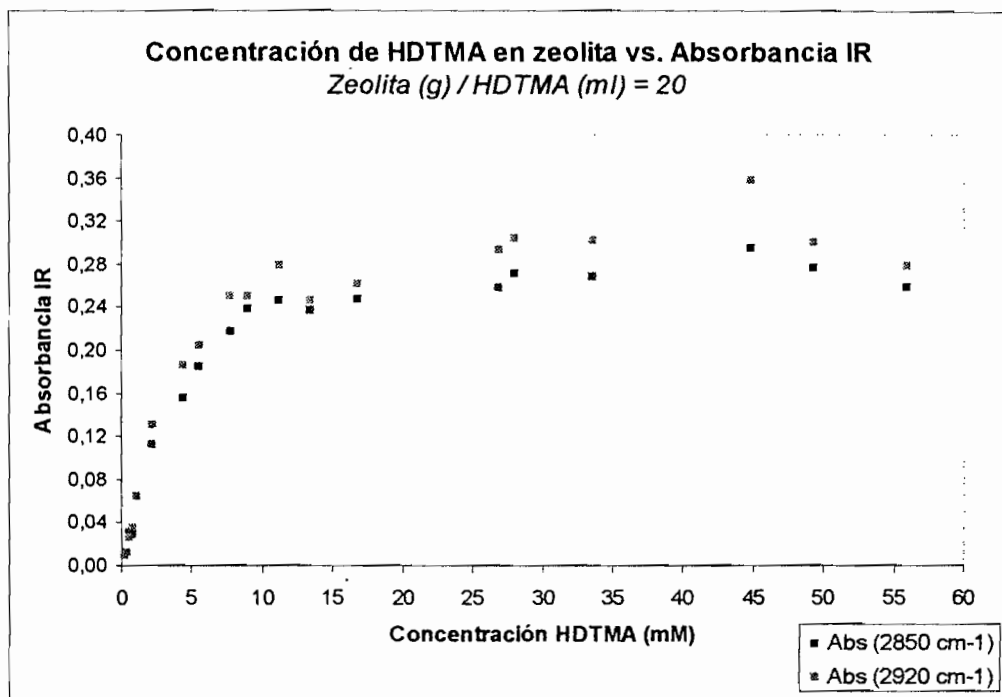


**Figura 3.17: Análisis cualitativo de la adsorción de HDTMA en zeolita**

De las curvas mostradas en la figura 3.17 podemos observar que a partir de la muestra I7, los picos de éstas se encuentran dentro de un rango de absorbancia determinado. (0,24 a 0,36 para los picos de la banda  $2920\text{ cm}^{-1}$ , y 0,24 a 0,30 para los de la banda de  $2850\text{ cm}^{-1}$ ). Esta tendencia se evidencia mejor si graficamos los valores picos de absorbancia de cada cresta versus la concentración inicial de HDTMA, valores que son mostrados en la tabla 17 y su gráfica respectiva en la figura 3.18.

**TABLA 17**  
**VALORES DE ABSORBANCIA INFRARROJA PARA DISTINTAS**  
**CONCENTRACIONES DE HDTMA**

Muestra	Concentración de HDTMA (mM)	Absorbancia a $2850\text{ cm}^{-1}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Absorbancia a $2920\text{ cm}^{-1}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
I A	0,16	0,009726	0,008633
I B	0,4	0,012408	0,01186
I C	0,64	0,029811	0,026392
I D	0,8	0,029252	0,035223
I 1	1,12	0,063953	0,064674
I 2	2,24	0,112051	0,131344
I 3	4,48	0,155754	0,185000
I 4	5,60	0,184219	0,203497
I 5	7,84	0,216599	0,249942
I 6	8,96	0,237303	0,249385
I 7	11,20	0,245362	0,278924
I 8	13,44	0,237035	0,245991
I 9	16,80	0,247178	0,261055
I 10	26,88	0,257536	0,292830
I 11	28,00	0,270579	0,303440
I 12	33,60	0,268433	0,302374
I 13	44,80	0,294343	0,356517
I 14	49,28	0,275424	0,299902
I 15	56,00	0,257726	0,277472



**Figura 3.18: Curva de adsorción de HDTMA en zeolita**

La gráfica de la figura 3.18 nos muestra un dato muy importante, la concentración a la que existe un recubrimiento total de HDTMA en la superficie de la zeolita, la cual para el caso de nuestro estudio corresponde a 11,20 mM, bajo una relación de gramos de zeolita a mililitros de concentración de HDTMA igual a 20.

Con la relación de masa de zeolita a líquido de HDTMA igual a 5, y una concentración de 56 mM se realizaron las modificaciones de zeolita de la muestra BR-4 para los posteriores ensayos de absorción de fenol.

### **Isotermas de adsorción de fenol en zeolita natural y modificada**

Los resultados de las concentraciones iniciales y finales de fenol analizadas en la adsorción tanto por zeolita natural y zeolita modificada de la muestra BR-4 fueron obtenidos por medio de la técnica de calorimetría en un espectrómetro de absorción UV/Visible.

La curva de calibrado realizada previamente sigue la relación:

$$y = 10,277(x) - 0,1261,$$

Donde

y: concentración de fenol, expresado en miligramos por litro,

x: absorción ultravioleta – visible, expresado en nanómetros.

Los resultados evaluados bajo la ecuación de la curva de calibración se presentan en la tabla 18, la cual muestra los promedios de los valores de concentración inicial de fenol ( $C_i$ ), concentración final de fenol en zeolita natural ( $C_{f-zn}$ ) y concentración final de fenol en zeolita modificada ( $C_{f-zm}$ ).

**TABLA 18**  
**RESULTADO DE CONCENTRACIONES DE FENOL MEDIDAS POR**  
**CALORIMETRÍA**

$C_i$ (mg/l)	$C_{f-zn}$ (mg/l)	$C_{f-zm}$ (mg/l)
27,84	29,72	18,51
61,37	63,96	39,93
168,89	161,36	118,80
387,23	389,82	250,68
609,42	--	397,60
785,62	759,38	470,26
1178,84	--	719,48
1588,89	1623,20	1045,60
2470,66	--	1775,34
2880,55	--	2022,51

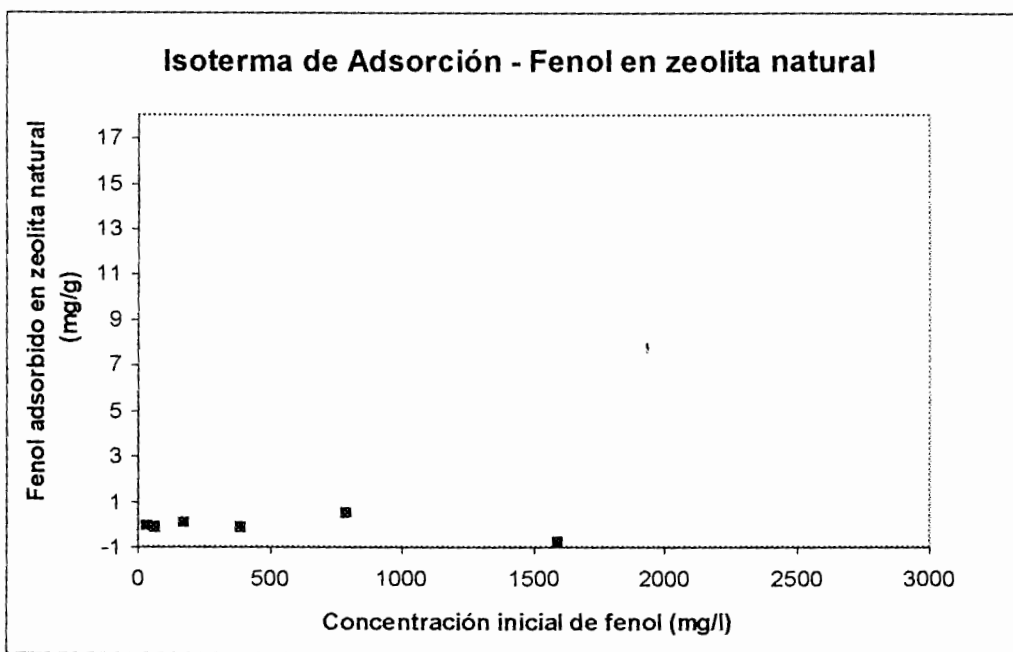
La cuantificación de fenol absorbido tanto en zeolita natural como modificada se obtiene restando las concentraciones de fenol respectivas de la concentración inicial. Esta concentración se pondera a la masa de zeolita dando como resultado la cantidad de fenol adsorbida por unidad de masa de zeolita, expresado en mg/g. Los resultados para zeolita natural se presentan en la tabla 19.

**TABLA 19**  
**OBTENCIÓN DE LA CANTIDAD DE FENOL ABSORBIDO EN**  
**ZEOLITA NATURAL**

$C_i$ (mg/l)	$C_{f-zn}$ (mg/l)	$C_{\text{absorbida}}$ (mg/l)	Cantidad fenol adsorbido (mg/g)
27,84	29,72	-1,88	-0,04
61,37	63,96	-2,60	-0,05
168,89	161,36	7,53	0,15
387,23	389,82	-2,59	-0,05
785,62	759,38	26,24	0,52
1588,89	1623,20	-34,31	-0,69

Los valores de la cantidad de fenol adsorbida presentados en la tabla 19 son muy cercanos a cero y además, alguno de ellos son negativos, lo que significaría teóricamente la desorción de fenol. Sin embargo estos resultados, asumiendo errores normales de medición, nos muestran que la zeolita natural no absorbe ninguna cantidad de fenol. Una representación gráfica de estos resultados se muestra en la figura 3.19.





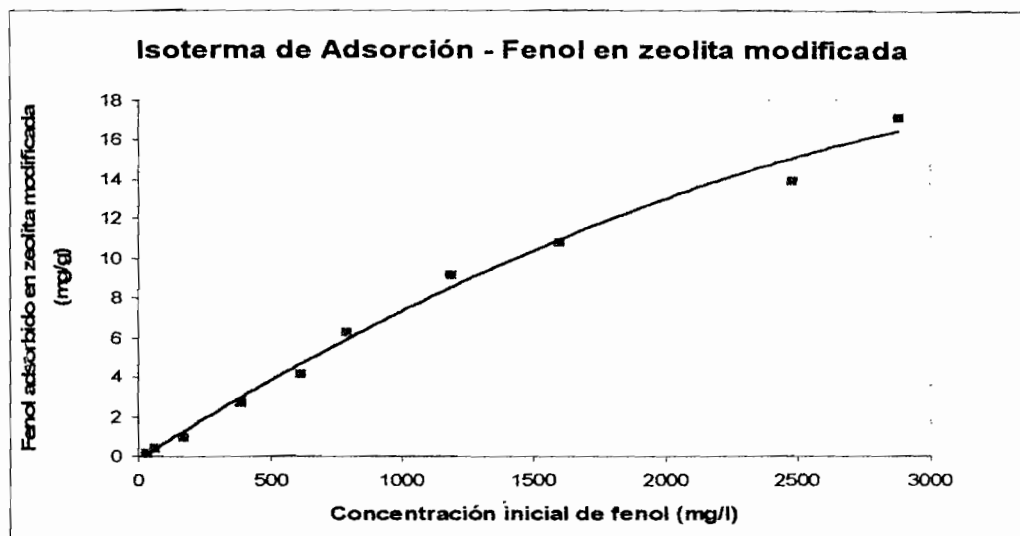
***Figura 3.19: Isoterma de adsorción de fenol en zeolita natural***

Con el mismo análisis realizado para la adsorción de fenol en zeolita natural, ahora mostramos los resultados relacionados a zeolita modificada en la tabla 20.

**TABLA 20**  
**OBTENCIÓN DE LA CANTIDAD DE FENOL ABSORBIDO EN**  
**ZEOLITA MODIFICADA**

$C_i$ (mg/l)	$C_{f-zm}$ (mg/l)	$C_{absorbida}$ (mg/l)	Cantidad fenol adsorbido (mg/g)
27,84	18,51	9,32	0,19
61,37	39,93	21,44	0,43
168,89	118,80	50,09	1,00
387,23	250,68	136,55	2,73
609,42	397,60	211,82	4,24
785,62	470,26	315,36	6,31
1178,84	719,48	459,36	9,19
1588,89	1045,60	543,29	10,87
2470,66	1775,34	695,32	13,91
2880,55	2022,51	858,04	17,16

Podemos observar de los resultados presentados en la tabla 20, que la zeolita modificada por HDTMA ha sido capaz de adsorber considerables cantidades de fenol. Estos resultados son graficados y presentados en la figura 3.20.



**Figura 3.20: Isoterma de adsorción de fenol en zeolita modificada**

De la figura 3.20, la curva que relaciona la concentración inicial de fenol con la cantidad de fenol adsorbida presenta una regresión numérica cuadrática. La ecuación que describe esta isoterma es:

$$y = -9 \times 10^{-7}(x^2) + 0,0084(x) - 0,1673$$

Donde:

y: Cantidad adsorbida de fenol, expresado en miligramos por gramo,

x: Concentración inicial de fenol en el equilibrio, expresado en miligramos.

Si asumimos que ha concentraciones mayores, existirá una saturación de fenol, y no más contaminante será absorbido, por medio del modelo

matemático obtenido podemos calcular la máxima cantidad de fenol absorbida, calculando el máximo de la función. Este valor corresponde a una adsorción de 19,50 mg/g.

# CAPÍTULO 4

## 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las técnicas, métodos y ensayos realizados en el presente trabajo pueden ser agrupados en dos áreas principales, la caracterización de las muestras y los ensayos de adsorción, resultados que en el primer caso, muestran las características y propiedades; y en el segundo, el comportamiento de adsorción del contaminante orgánico. Usando esta división, se discuten los resultados en los siguientes dos apartados. Cabe mencionar que de algunos datos de la discusión de resultados, se desprende una evaluación económica que puede ser revisada en el Apéndice C.

### 4.1 Sobre la caracterización de muestras

La caracterización de las muestras BR-2, BR-4 y Policía han arrojado en términos generales una composición mineralógica de zeolitas, cuarzo, feldspatos y esmectitas. Sus capacidades de intercambio catiónico varían entre 110 y 150 meq/100 g. Los valores de sus superficies específicas se encuentran entre los 40 y 130 m<sup>2</sup>/g.

### **Composición mineralógica y química**

Las técnicas de difracción de rayos X, espectrografía de absorción infrarroja y métodos térmicos nos muestran una variación de las especies zeolíticas presentes en las muestras, así como la mayor o menor presencia de minerales accesorios (cuarzo, esmectitas y feldespatos). Un resumen de estos resultados junto a un análisis semicuantitativo realizado en base a DRX se presenta en la tabla 21.

Al observar las composiciones mineralógicas nos encontramos con la presencia de las especies zeolíticas clinoptilolita, heulandita y mordenita. La muestra BR-4, que posee mordenita y cuarzo, no contiene esmectitas, hecho que favorece a los criterios de evaluación en la adsorción. Con relación a las muestras BR-2 y Policía, éstas contienen además de zeolitas, a las esmectitas en proporciones significativas y, al no poderse controlar la influencia en la adsorción y, al no poderse controlar la influencia en la adsorción, fueron descartadas para la ejecución de los ensayos correspondientes.

Por otro lado, tanto el cuarzo, como los feldespatos son minerales inertes que presentan muy poca influencia en relación al intercambio catiónico y los fenómenos de adsorción.

**TABLA 21**  
**COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LAS MUESTRAS BR-2, BR-4**  
**Y POLICÍA**

Muestras	Fases mayoritarias	Porcentaje de presencia	Fases minoritarias	Porcentaje de presencia	Trazas
BR-2	Clinoptilolita	30 – 35 %	Feldespatos	5 – 15 %	
	Heulandita	35 – 40 %	Esmectitas	15 – 20 %	
	Cuarzo	15 – 20 %			
BR-4	Cuarzo	50 – 55 %	Feldespatos	< 5 %	Heulandita
	Mordenita	45 – 50 %			
Policía	Cuarzo	25 – 35 %	Esmectitas	8 – 15 %	
	Heulandita	25 – 40 %	Feldespatos	10 – 20 %	
	Mordenita	20 – 35 %			

Al referir nuestros resultados de composición mineralógica con los presentados en la tesis doctoral *“Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, Caracterización y Aplicaciones”* del año 2004, (MORANTE, F., [20]), podemos observar una concordancia. En sus muestras, cercanas al origen de las muestras BR-4 y Policía, éstas presentan en sus fases mayoritarias al cuarzo, clinoptilolita, heulandita y feldespatos, y en sus fases minoritarias a las esmectitas; con un rango de contenido en zeolitas del orden del 45 al 85 %.

En las técnicas de fluorescencia de rayos X y en los microanálisis de microscopía electrónica de barrido, los elementos mayoritarios

detectados son el Si y Al, aunque con respecto a los cationes que nos interesan podemos observar una predominancia de calcio, hierro y potasio en todas las muestras. Este nos permite intuir que las muestras estudiadas pudieran considerarse como zeolitas cálcicas. Por otro lado las esmectitas y feldespatos tienen contenidos de calcio, sodio, hierro y manganeso.

### **Propiedades de intercambio catiónico y superficie específica**

Las capacidades de intercambio catiónico total de las muestras se encuentran entre 110 y 150 meq/100 g. Las capacidades de intercambio catiónico externo varían entre 45 y 50 meq/100 g. La muestra BR-2 y Policía presentan valores de CIC-total semejantes y están por encima del valor de la muestra BR-4, las CIC-externas por otro lado son del mismo orden en todas ellas. La mayoría de las muestras analizadas por Fernando Morante, [20], presentan valores entre 30 y 100 meq/100 g para la CIC total, y una de ellas con la misma denominación de *Policía* tiene un valor de 151,50 meq/ 100 g, concordante con nuestra muestra Policía. Estos resultados nos brindan un criterio favorable al momento de utilizar las zeolitas como intercambiadores catiónicos. El efecto de la CIC-externa es usada en la modificación química de la zeolita para adsorber en primera instancia el surfactante HDTMA, y posteriormente, que ésta pueda adsorber fenol. Si partimos de la composición mineralógica de las



muestras, las zeolitas y esmectitas tienen capacidades de intercambiar cationes, más el cuarzo y feldespatos no. Por esta razón pensamos que la CIC de las muestras BR-2 y Policía se ven incrementadas por las esmectitas y como resultado en la muestra BR-4, la CIC-externa es debida a la superficie de las moléculas de mordenita.

En relación a los resultados de superficie específica de las muestras, éstas presentan variabilidad, siendo la muestra BR-4 la que mayor superficie presenta ( $130 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Esta característica brinda una mayor proporción en relación a la superficie externa de las moléculas de mordenita, relacionando así, una mayor capacidad de adsorción de surfactante para su modificación química. Valores aportados por los estudios de Morante, [20], muestran altas variabilidades, con valores entre  $10$  y  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### **4.2 Sobre los ensayos de adsorción**

Los ensayos de adsorción permitieron desarrollar la modificación de la superficie de la zeolita de la muestra BR-4 con el surfactante HDTMA, evaluar su comportamiento y conforme a esto, aplicar un siguiente ensayo relacionado a la adsorción de fenol en la zeolita modificada.

### **Modificación de zeolita natural**

En 1997, Li et al., [17], muestran el comportamiento de la curva de adsorción de HDTMA en zeolitas, de tal manera que a partir de un valor determinado, no más surfactante puede adsorberse en la superficie externa de zeolitas, llegando por lo tanto a un valor constante de HDTMA recubierto en la superficie, sin importar el aumento de la concentración. En base a este criterio, los resultados de modificación en la muestra BR-4 presentaron un comportamiento análogo.

En los estudios sobre adsorción de HDTMA en zeolitas publicados por Bowman, [6], se establece una concentración de HDTMA de 56 mM para la modificación de las zeolitas, con una relación de solución de HDTMA a adsorbente de 4 ml por cada gramo. Teóricamente, nuestros resultados (con relación de 20 mililitros por gramo) si son llevados a la relación mencionada por Bowman, [6], multiplicando por el factor correspondiente de 5, nos dan como resultado una concentración de 56 mM, que es exactamente igual. Bajo este criterio la modificación de las zeolitas en este proyecto se basó en la adsorción de HDTMA de 56 mM de concentración, con una relación de solución a adsorbente de 4.

Por los resultados expuestos por Li, [17] y Bowman, [6], acerca de la modificación de las zeolitas por medio de HDTMA, el fenómeno de recubrimiento se basa en que el HDTMA se adsorbe en la superficie de la zeolita mediante una atracción electrostática, y que dependiendo de la concentración, forman un recubrimiento en monocapa o bicapa, y en este último caso, agrupándose como admicelas.

### **Adsorción de fenol en zeolita modificada y natural**

Bajo las condiciones establecidas para los ensayos de adsorción, hemos obtenido resultados satisfactorios en relación a la adsorción de fenol en la zeolita modificada. Se ha comprobado que la zeolita natural no es capaz de absorber fenol, y en otros casos, otros compuestos orgánicos, esto es fácilmente explicable debido a que los procesos de retención de moléculas se deben a dos particularidades de las zeolitas, su capacidad de intercambio catiónico y el tamaño de sus poros internos y canales. La molécula de fenol no posee carga catiónica y además el tamaño de sus moléculas son mayores a los canales de las zeolitas.

En cambio, los resultados de adsorción de fenol en zeolita modificada por HDTMA nos muestran la eficiencia de la retención por medio del recubrimiento de moléculas de HDTMA en las superficies externas de la zeolita. Según asunciones teóricas expuestas por Bowman, [21], las

moléculas de fenol quedan adheridas dentro de las admicelas de HDTMA, sin importar la carga eléctrica del contaminante (compuestos polares o no polares). Además podemos cuantificar la eficiencia de adsorción de la zeolita modificada, relacionando los valores de cantidad adsorbida de fenol a los valores de concentración inicial de fenol (expresados en miligramos cada 10 mililitros). Los valores de eficiencia están entre 50 y 80 %, y su promedio, un porcentaje de 65 % es representativo de toda la isoterma.

# CAPÍTULO 5

## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### Conclusiones

1. La muestra BR-2 es una zeolita con especies heulandita y clinoptilolita y tiene como minerales accesorios al cuarzo, esmectitas y feldespatos.
2. La muestra BR-4 es una zeolita de especie mordenita, tiene como mineral accesorio al cuarzo, y presenta trazas de feldespatos.
3. La muestra Policía es una zeolita de especies mordenita y heulandita, con trazas de clinoptilolita, tiene como minerales accesorios al cuarzo, esmectitas y feldespatos.
4. Las zeolitas estudiadas tienen predominancia cálcica
5. La muestra BR-4 presenta una composición homogénea de mordenita y cuarzo, y debido a la no reactividad de cuarzo en fenómenos de absorción, es candidata a la modificación por HDTMA y los análisis controlados de adsorción de fenol.

6. La zeolita natural de la muestra BR-4 no tiene capacidad de adsorción de fenol.
7. La modificación de zeolita natural por HDTMA presenta una isoterma de adsorción de tipo II. La carga máxima para lograr recubrimiento bicapa en la superficie de las moléculas de zeolitas es de 56 mM.
8. La zeolita modificada por HDTMA tiene capacidad de adsorción de fenol y presenta una curva de isoterma de adsorción cuadrática, con eficiencias en la adsorción de alrededor de 65 %.
9. Las estimaciones de costos en la producción de zeolitas modificadas por HDTMA son de 440 USD/t. (Ver evaluación económica en la sección Apéndices).

## Recomendaciones

El presente proyecto de investigación brinda resultados primarios óptimos en la retención de fenol por zeolitas modificadas. Se recomienda continuar con las siguientes líneas de investigación:

1. Efectos de la adsorción de fenol en heulandita y clinoptilolita.
2. Ensayos de columnas: adsorción de fenol por zeolita modificada.
3. Isotermas de adsorción y ensayos de columnas para otros contaminantes orgánicos: benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos.
4. Efecto de la adsorción de otros contaminantes orgánicos en heulandita y clinoptilolita.
5. Proyectos pilotos en la preparación de zeolitas modificadas a escala semi- industrial.
6. Proyectos de aplicación de zeolitas modificadas en la descontaminación de aguas.

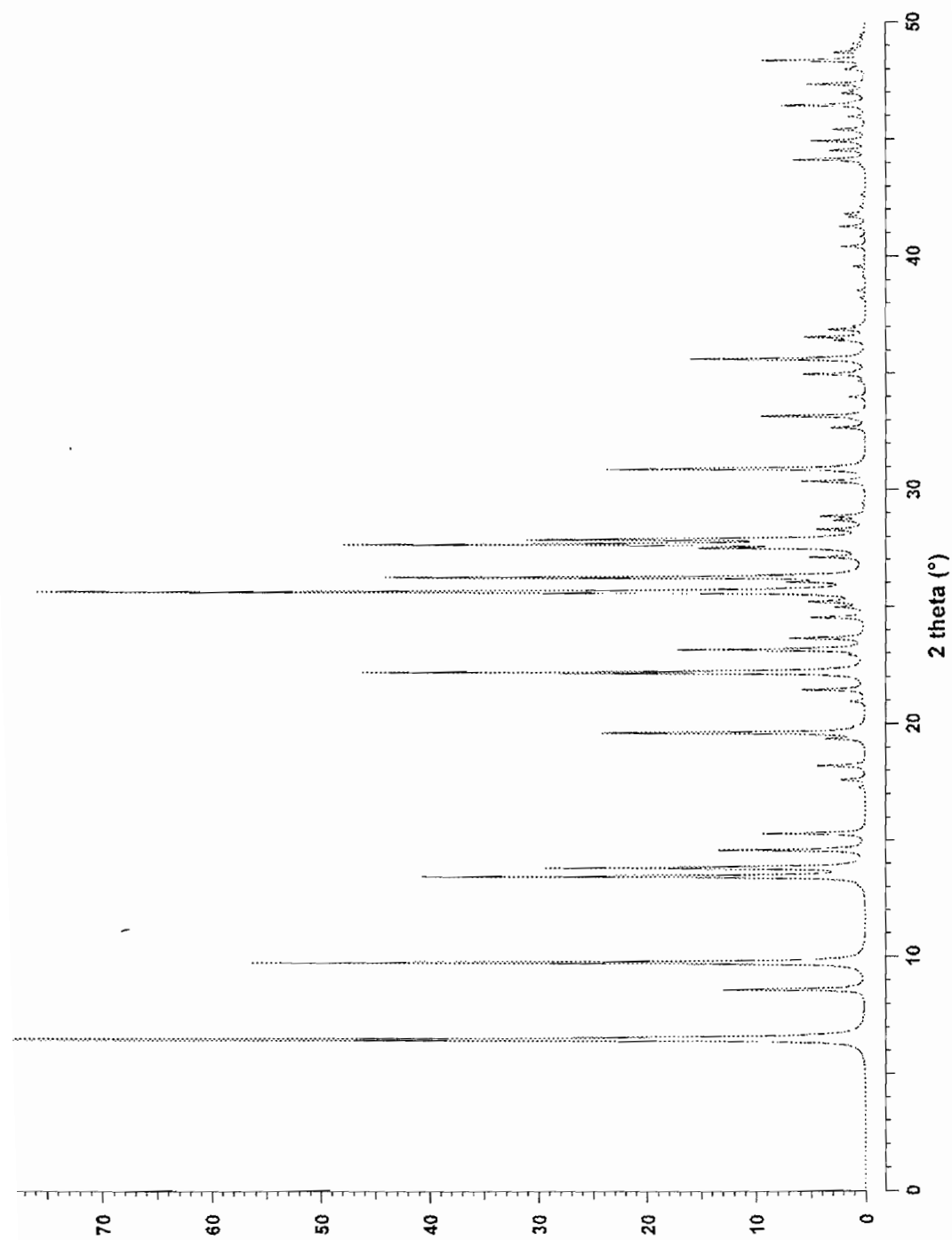
## **APÉNDICE A**

### **DIFRACTOGRAMAS Y PATRONES DE DIFRACCIÓN DE ALGUNAS ZEOLITAS NATURALES**



Mordenite

MOR



**Figura A.1: Difractograma de la mordenita**

Clinoptilolite

HEU

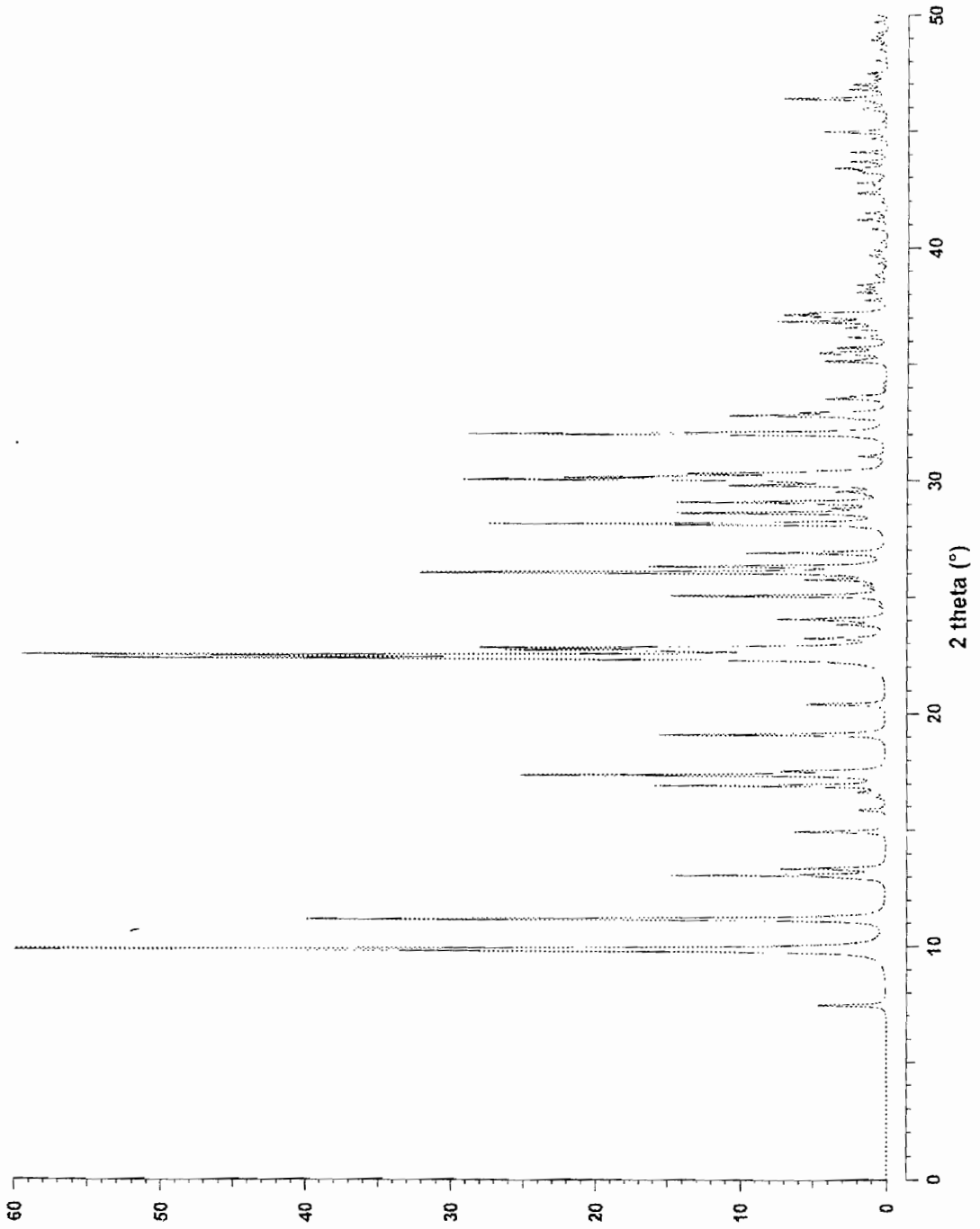
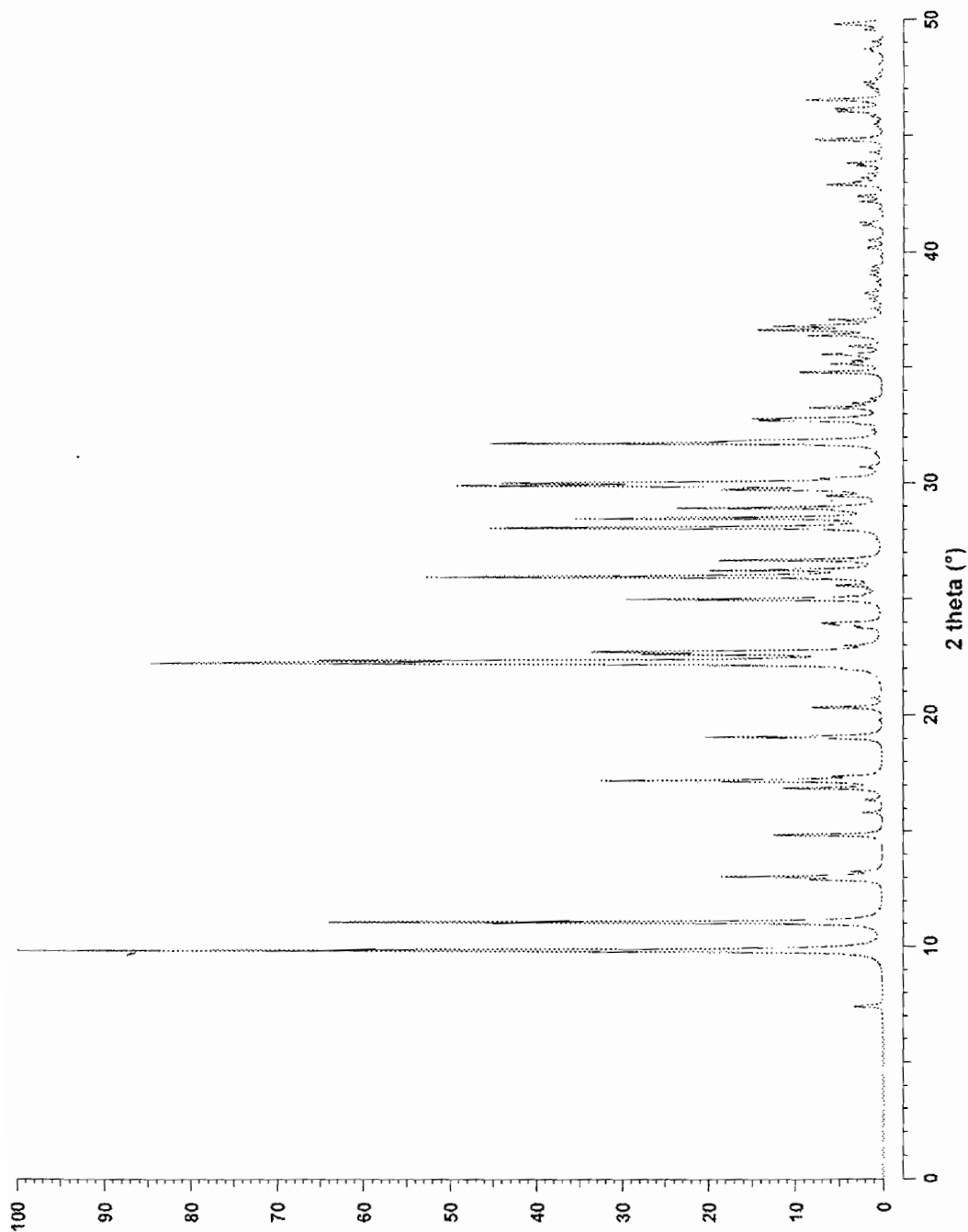


Figura A.2: Difractograma de la clinoptilolita

Heulandite

HEU



**Figura A.3: Difractograma de la heulandita**

## MOR

## Mordenite

CHEMICAL COMPOSITION:  $[\text{Na}_{88}(\text{H}_2\text{O})_{24}] [\text{Si}_{40}\text{Al}_8\text{O}_{96}]$   
Challis, Idaho, U.S.A.

REFINED COMPOSITION:  $[\text{Na}_{85}(\text{H}_2\text{O})_{28}] [\text{Si}_{40}\text{Al}_8\text{O}_{96}]$

CRYSTAL DATA. *Cmcm* (No. 63)

$a = 18.11 \text{ \AA}$      $b = 20.53 \text{ \AA}$      $c = 7.528 \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$      $\beta = 90^\circ$      $\gamma = 90^\circ$

X-ray single crystal refinement,  $R = 0.07$

REFERENCE: V. Granielich,

PhD dissertation, ETH, Zurich, (1971).

And V. Granielich, Private communication.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i>	<i>M</i>	$I_{rel}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i>	<i>M</i>	$I_{rel}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i>	<i>M</i>	$I_{rel}$	
1	1	0	6.51	13.581	4	100.0	5	3	1	30.34	2.946	8	0.3	3	7	2	41.81	2.160	8	1.5	
0	2	0	8.61	10.265	2	13.1	2	6	1	30.34	2.946	8	5.5	4	2	3	42.10	2.146	8	0.5	
2	0	0	9.77	9.055	2	56.4	6	2	0	30.88	2.896	4	2.0	6	4	2	42.22	2.140	8	0.2	
2	2	0	13.04	6.791	4	0.3	4	0	2	30.89	2.894	4	12.9	3	9	0	42.36	2.134	4	0.3	
1	1	1	13.45	6.584	8	40.4	3	3	2	30.89	2.894	8	8.8	0	8	2	42.64	2.120	4	0.5	
1	3	0	13.83	6.302	4	29.1	2	4	2	31.08	2.878	8	0.2	2	8	2	43.85	2.064	8	0.5	
0	2	1	14.59	6.071	4	13.3	1	5	2	32.65	2.743	8	3.2	0	10	0	44.11	2.053	2	5.3	
3	1	0	15.30	5.791	4	9.5	5	5	0	32.93	2.716	4	0.6	3	9	1	44.11	2.053	8	0.5	
0	4	0	17.28	5.133	2	0.6	6	2	1	33.15	2.703	8	2.8	5	1	3	44.13	2.052	8	0.6	
2	2	1	17.59	5.042	8	2.3	1	7	1	33.15	2.702	8	6.6	7	3	2	44.51	2.036	8	3.3	
1	3	1	18.19	4.877	8	4.4	3	7	0	33.98	2.638	4	1.6	0	6	3	44.79	2.024	4	0.3	
3	1	1	19.34	4.590	8	3.2	5	1	2	34.65	2.589	8	0.6	4	4	3	44.92	2.018	8	4.9	
4	0	0	19.61	4.528	2	1.4	7	1	0	34.95	2.567	4	0.2	9	1	0	45.28	2.003	4	0.5	
3	3	0	19.61	4.527	4	22.7	0	8	0	34.96	2.566	2	5.4	8	4	1	45.41	1.997	8	2.9	
2	4	0	19.88	4.465	4	0.6	5	5	1	35.12	2.555	8	0.5	5	3	3	45.95	1.975	8	0.8	
0	4	1	20.95	4.241	4	1.4	4	4	2	35.61	2.521	8	0.6	2	6	3	45.95	1.975	8	0.7	
4	2	0	21.45	4.142	4	5.7	3	5	2	35.61	2.521	8	15.5	6	8	0	46.44	1.955	4	7.5	
1	5	0	22.20	4.004	4	46.1	2	8	0	36.39	2.469	4	1.3	5	7	2	46.58	1.950	8	0.6	
3	3	1	22.92	3.880	8	1.0	1	1	3	36.41	2.468	8	1.2	0	1	1	46.95	1.935	8	1.8	
2	4	1	23.16	3.840	8	16.9	6	4	1	36.54	2.459	8	5.3	2	10	1	46.96	1.935	8	0.2	
0	0	2	23.64	3.764	2	6.9	5	3	2	36.86	2.439	8	1.2	9	3	0	47.07	1.930	4	0.9	
4	2	1	24.53	3.629	8	4.5	2	6	2	36.86	2.438	8	1.8	5	9	0	47.08	1.930	4	0.2	
1	1	2	24.54	3.627	8	0.3	0	2	3	36.87	2.438	4	0.2	4	8	2	47.34	1.920	8	5.2	
5	1	0	24.96	3.567	4	2.3	7	1	1	37.00	2.429	8	0.4	6	2	3	47.97	1.896	8	0.6	
1	5	1	25.19	3.535	8	0.3	0	8	1	37.01	2.429	4	0.5	1	7	3	47.98	1.896	8	1.1	
0	2	2	25.20	3.534	4	4.3	7	3	0	37.15	2.420	4	0.1	7	5	2	48.08	1.892	8	0.7	
2	0	2	25.63	3.476	4	75.7	6	0	2	38.22	2.355	4	0.1	0	0	4	48.36	1.882	2	9.4	
0	6	0	26.04	3.422	2	5.0	2	2	3	38.24	2.354	8	0.4	7	7	1	48.45	1.879	8	0.5	
3	5	0	26.25	3.395	4	43.5	1	3	3	38.53	2.336	8	0.7	4	10	0	48.70	1.870	4	0.1	
2	2	2	27.09	3.292	8	4.7	7	3	1	39.10	2.304	8	0.2	5	9	1	48.70	1.870	8	2.5	
1	3	2	27.49	3.245	8	12.6	6	2	2	39.25	2.285	8	0.4	1	1	4	48.85	1.864	8	1.2	
5	1	1	27.67	3.223	8	46.1	5	7	0	39.54	2.279	4	1.1	1	11	0	49.07	1.857	4	0.5	
5	3	0	27.87	3.201	4	28.8	8	0	0	39.82	2.264	2	0.1	3	9	2	49.07	1.856	8	0.5	
2	6	0	27.87	3.201	4	0.1	0	4	3	39.99	2.254	4	0.1	4	6	3	49.33	1.847	8	0.4	
3	1	2	28.28	3.156	8	4.0	4	8	0	40.40	2.233	4	2.2	5	5	3	49.45	1.843	8	0.1	
0	6	1	28.66	3.115	4	2.7	8	2	0	40.82	2.211	4	0.4	2	0	4	49.46	1.843	4	0.3	
4	4	1	28.85	3.093	8	3.3	7	5	0	41.24	2.180	4	0.3	8	6	1	49.79	1.831	8	0.1	
3	5	1	28.85	3.093	8	0.5	2	4	3	41.27	2.188	8	2.2								
0	4	2	29.43	3.035	4	0.2	6	6	1	41.67	2.168	8	1.4								

Figura A.4: Intensidades relativas y espaciamentos interplanares de la mordenita

CHEMICAL COMPOSITION:  $[\text{Na}_{1.84}\text{K}_{1.76}\text{Mg}_{0.2}\text{Ca}_{1.24}(\text{H}_2\text{O})_{21.36}] [\text{Si}_{29.84}\text{Al}_{6.16}\text{O}_{72}]$   
 Agoura, California, U.S.A.

REFINED COMPOSITION:  $[\text{Na}_{1.84}\text{K}_{1.76}\text{Mg}_{0.2}\text{Ca}_{1.24}(\text{H}_2\text{O})_{21.36}] [\text{Si}_{29.84}\text{Al}_{6.16}\text{O}_{72}]$

CRYSTAL DATA:  $C12/m1$  (No. 12) unique axis  $b$ , cell choice 1  
 $a = 17.662 \text{ \AA}$   $b = 17.911 \text{ \AA}$   $c = 7.407 \text{ \AA}$   
 $\alpha = 90^\circ$   $\beta = 116.40^\circ$   $\gamma = 90^\circ$   
 X-ray single crystal refinement,  $R_w = 0.088$

REFERENCE: K. Koyama and Y. Takeuchi.  
*Z. Kristallogr.* **145** 216-239 (1977).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i>	<i>M</i>	$I_{\text{rel}}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i>	<i>M</i>	$I_{\text{rel}}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i>	<i>M</i>	$I_{\text{rel}}$
1	1	0	7.46	11.857	4	4.7	4	4	0	30.15	2.964	4	0.4	-7	3	2	39.92	2.258	4	0.4
0	2	0	9.88	8.955	2	100.0	3	5	0	30.16	2.963	4	17.8	-4	6	2	40.25	2.240	4	0.3
2	0	0	11.19	7.910	2	40.0	1	1	2	30.30	2.950	4	11.2	0	0	3	40.80	2.212	2	1.1
-1	1	1	12.94	6.842	4	1.4	-6	0	1	30.41	2.940	2	2.7	3	3	2	40.93	2.205	4	0.3
-2	0	1	13.06	6.780	2	14.5	4	0	1	31.05	2.880	2	1.9	-6	2	3	41.20	2.191	4	2.1
0	0	1	13.35	6.635	2	7.0	5	3	0	32.01	2.796	4	23.1	-1	3	3	41.49	2.176	4	1.5
2	2	0	14.94	5.929	4	6.3	-6	2	1	32.04	2.793	4	8.7	2	8	0	41.94	2.154	4	0.4
1	3	0	15.87	5.586	4	1.9	4	2	1	32.66	2.742	4	0.6	6	0	1	42.13	2.145	2	0.3
-2	2	1	16.40	5.405	4	0.6	-6	0	2	32.66	2.742	2	0.8	-2	4	3	42.34	2.134	4	2.1
0	2	1	16.63	5.331	4	1.6	-2	6	1	32.78	2.732	4	9.7	-2	8	1	42.52	2.126	4	0.5
-3	1	1	16.91	5.243	4	15.8	-5	3	2	32.79	2.731	4	0.4	4	0	2	42.66	2.120	2	0.8
1	1	1	17.36	5.110	4	24.8	0	6	1	32.90	2.722	4	4.9	7	3	0	42.78	2.114	4	1.9
3	1	0	17.53	5.059	4	6.0	1	3	2	33.51	2.674	4	4.0	-7	1	3	42.94	2.106	4	0.4
-1	3	1	19.10	4.648	4	15.6	2	0	2	33.62	2.666	2	1.0	-6	6	1	43.19	2.095	4	1.3
-4	0	1	20.40	4.354	2	5.6	0	4	2	33.62	2.665	4	1.2	-3	7	2	43.27	2.091	4	1.4
1	3	1	22.36	3.976	4	49.2	6	0	0	34.00	2.637	2	0.3	6	2	1	43.38	2.086	4	3.4
4	0	0	22.48	3.955	2	18.1	2	2	2	35.13	2.555	4	4.1	4	6	1	43.67	2.073	4	2.3
3	3	0	22.49	3.952	4	37.2	-3	5	2	35.21	2.549	4	0.7	3	7	1	44.07	2.055	4	1.5
-4	2	1	22.71	3.916	4	21.0	-1	5	2	35.44	2.533	4	2.3	1	1	3	44.08	2.054	4	0.9
2	4	0	22.82	3.897	4	24.4	6	2	0	35.49	2.529	4	2.9	5	5	1	44.66	2.029	4	1.0
2	2	1	23.21	3.832	4	4.9	1	7	0	35.54	2.526	4	1.8	-6	4	3	44.93	2.018	4	2.7
-2	4	1	23.81	3.736	4	3.1	-5	5	1	35.74	2.514	4	3.2	-7	5	2	44.96	2.016	4	2.3
0	4	1	23.98	3.712	4	1.5	3	5	1	36.16	2.484	4	2.0	-7	3	3	45.38	1.998	4	0.4
-2	0	2	24.04	3.702	2	6.8	-7	1	1	36.16	2.482	4	0.9	8	0	0	45.89	1.978	2	0.1
4	2	0	24.61	3.618	4	0.3	-4	6	1	36.49	2.462	4	1.3	6	6	0	45.92	1.976	4	0.8
-3	1	2	25.05	3.555	4	14.7	-6	4	1	36.57	2.457	4	2.4	1	9	0	45.96	1.975	4	0.9
-1	1	2	25.35	3.513	4	0.6	-4	0	3	36.69	2.449	2	0.4	-5	7	2	46.18	1.966	4	0.6
1	5	0	25.49	3.494	4	1.0	2	6	1	36.82	2.444	4	6.2	-8	4	1	46.44	1.959	4	2.6
-5	1	1	25.72	3.463	4	5.0	5	1	1	36.85	2.439	4	1.3	-8	4	2	46.38	1.958	4	1.2
-2	2	2	26.04	3.421	4	32.1	-2	0	3	37.02	2.428	2	3.6	-1	5	3	46.38	1.958	4	3.5
-4	0	2	26.29	3.390	2	13.6	4	4	1	37.11	2.422	4	5.7	-9	1	2	46.77	1.942	4	2.6
3	1	1	26.32	3.386	4	2.8	-7	1	2	37.20	2.417	4	4.1	6	4	1	46.97	1.934	4	2.2
0	0	2	26.88	3.317	2	9.6	4	6	0	37.76	2.383	4	1.5	-8	2	3	47.16	1.927	4	0.8
-4	2	2	28.15	3.170	4	27.2	-4	2	3	38.09	2.362	4	2.0	-1	9	1	47.30	1.922	4	0.6
-4	4	1	28.60	3.124	4	13.8	-5	1	3	38.22	2.355	4	0.6	2	0	3	47.35	1.920	2	0.4
0	2	2	28.70	3.111	4	0.5	3	1	2	38.27	2.352	4	1.1	-2	8	2	47.46	1.916	4	1.3
-3	3	2	28.80	3.100	4	2.7	-2	2	3	38.41	2.344	4	1.9	5	1	2	48.02	1.895	4	0.8
2	4	1	29.00	3.078	4	1.0	-6	4	2	38.50	2.338	4	0.4	-2	6	3	48.32	1.884	4	0.3
-1	3	2	29.07	3.072	4	14.0	-2	6	2	38.75	2.324	4	0.5	2	2	3	48.49	1.877	4	0.6
-5	3	1	29.39	3.039	4	0.7	-3	7	1	38.84	2.319	4	0.8	-4	8	2	48.74	1.868	4	0.5
-5	1	2	29.51	3.027	4	2.8	-7	3	1	38.97	2.311	4	0.2	3	9	0	48.92	1.862	4	1.2
-3	5	1	29.79	2.999	4	9.5	2	4	2	39.24	2.290	4	0.6	-9	3	2	49.06	1.857	4	0.6
3	3	1	29.92	2.986	4	1.3	5	3	1	39.59	2.276	4	0.4	-4	0	4	49.22	1.851	2	0.7
0	6	0	29.93	2.985	2	2.0	6	4	0	39.67	2.272	4	1.2	-5	1	4	49.69	1.835	4	1.0
1	5	1	30.05	2.973	4	26.4	-6	0	3	39.89	2.260	2	0.7	-7	5	3	49.97	1.825	4	0.8

Figura A.5: Intensidades relativas y espaciamentos interplanares de la clinoptilolita

## HEU

## Heulandite

CHEMICAL COMPOSITION:  $[\text{Na}_{0.1}\text{K}_{8.57}\text{Ba}_{0.04}(\text{H}_2\text{O})_{10.56}] [\text{Si}_{26.83}\text{Al}_{9.31}\text{O}_{72}]$   
Mossyrock Dam, Washington, U.S.A.

REFINED COMPOSITION:  $[\text{K}_{8.48}(\text{H}_2\text{O})_{18}] [\text{Si}_{26.64}\text{Al}_{9.26}\text{O}_{72}]$

CRYSTAL DATA: *C*12/*m*1 (No. 12) unique axis *b*, cell choice 1  
 $a = 17.767 \text{ \AA}$   $b = 17.958 \text{ \AA}$   $c = 7.431 \text{ \AA}$   
 $\alpha = 90^\circ$   $\beta = 115.93^\circ$   $\gamma = 90^\circ$   
 X-ray single crystal refinement,  $R_w = 0.07$

REFERENCE: E. Galli, G. Gottardi, H. Mayer, A. Preisinger and E. Passaglia,  
*Acta Cryst.* B39 189-197 (1983).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i>	<i>M</i>	$I_{rel}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i>	<i>M</i>	$I_{rel}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i>	<i>M</i>	$I_{rel}$
1	1	0	7.41	11.937	4	3.3	-3	5	0	30.01	2.978	4	27.8	0	8	0	30.17	2.245	2	0.9
0	2	0	9.85	8.979	2	100.0	1	1	2	30.03	2.975	4	12.7	0	0	3	30.49	2.228	2	1.4
2	0	0	11.07	7.989	2	64.0	-6	0	1	30.21	2.958	2	4.5	-6	2	3	41.12	2.195	4	2.0
-1	1	1	12.90	6.865	4	6.8	4	0	1	30.69	2.913	2	2.3	-1	3	3	41.25	2.189	4	2.6
-2	0	1	13.03	6.792	2	17.8	-2	4	2	31.25	2.862	4	0.5	2	8	0	41.80	2.161	4	0.4
0	0	1	13.25	6.683	2	2.9	5	3	0	31.74	2.819	4	43.6	-2	4	3	42.16	2.143	4	1.9
2	2	0	11.84	5.969	4	12.9	-6	2	1	31.85	2.810	4	14.0	1	0	2	42.17	2.143	2	0.8
1	3	0	15.81	5.006	4	2.2	4	2	1	32.30	2.771	4	0.7	7	3	0	42.38	2.133	4	2.4
-2	2	1	16.36	5.417	4	1.9	-6	0	2	32.57	2.749	2	1.5	-2	8	1	42.41	2.131	4	0.8
-3	1	1	16.86	5.258	4	11.3	-2	6	1	32.70	2.739	4	10.6	-7	1	3	42.85	2.110	4	0.6
1	1	1	17.19	5.157	4	32.0	-5	3	2	32.72	2.737	4	1.6	6	2	1	42.89	2.108	4	5.9
3	1	0	17.37	5.106	4	4.3	0	6	1	32.79	2.732	4	12.8	-6	6	1	42.99	2.104	4	2.6
-1	3	1	19.04	4.661	4	20.3	-4	4	2	33.07	2.708	4	0.5	-3	7	2	43.16	2.096	4	2.2
-1	0	1	20.31	4.373	2	8.2	1	3	2	33.25	2.694	4	7.7	1	6	1	43.34	2.088	4	1.3
2	0	1	20.72	4.286	2	1.1	2	0	2	33.28	2.692	2	0.5	-5	7	1	43.52	2.079	4	0.7
-3	3	1	21.95	4.050	4	1.9	0	4	2	33.43	2.681	4	3.2	1	1	3	43.70	2.071	4	2.6
1	2	1	22.21	4.003	4	60.2	6	0	0	33.65	2.663	2	1.3	3	7	1	43.81	2.067	4	3.9
1	0	0	22.25	3.995	2	34.7	2	2	2	34.79	2.579	4	9.4	5	5	1	44.26	2.046	4	1.4
3	3	0	22.31	3.979	4	53.8	-3	5	2	35.12	2.555	4	1.4	-7	5	2	44.80	2.023	4	5.2
-4	2	1	22.62	3.931	4	21.9	6	2	0	35.15	2.553	4	4.8	-6	4	3	44.84	2.021	4	4.7
2	4	0	22.72	3.914	4	29.4	-1	5	2	35.29	2.544	4	2.8	3	5	2	45.48	1.994	4	0.7
2	2	1	22.99	3.868	4	3.1	1	7	0	35.44	2.533	4	1.7	6	6	0	45.60	1.990	4	0.5
-2	4	-1	23.76	3.745	4	2.2	-5	5	1	35.56	2.525	4	6.7	1	9	0	45.83	1.980	4	1.1
0	4	1	23.88	3.727	4	4.4	3	5	1	35.89	2.502	4	2.5	-8	4	1	46.03	1.972	4	4.4
-2	0	2	23.96	3.715	2	5.9	-7	1	1	35.93	2.499	4	2.1	-5	7	2	46.06	1.971	4	0.4
-3	1	2	24.99	3.563	4	29.4	-6	4	1	36.37	2.470	4	3.2	-1	5	3	46.14	1.967	4	4.3
-1	1	2	25.22	3.531	4	0.9	-4	6	1	36.37	2.470	4	3.9	-8	4	2	46.18	1.966	4	1.1
1	5	0	25.42	3.504	4	0.9	5	1	1	36.42	2.467	1	2.4	6	4	1	46.50	1.953	4	2.6
-5	1	1	25.58	3.482	4	4.5	2	6	1	36.62	2.454	4	11.8	-9	1	2	46.53	1.952	4	7.1
-2	2	2	25.96	3.433	4	50.8	-3	1	3	36.63	2.453	4	2.3	8	2	0	46.58	1.950	4	0.5
3	1	1	26.03	3.424	4	6.8	4	4	1	36.78	2.444	4	10.4	2	0	3	46.89	1.938	2	0.6
-4	0	2	26.24	3.396	2	18.5	-2	0	3	36.84	2.439	2	3.9	-8	2	3	47.05	1.932	4	1.2
0	0	2	26.68	3.341	2	19.0	-7	1	2	37.06	2.426	4	5.6	-1	9	1	47.16	1.927	4	1.3
-1	2	2	28.09	3.176	4	45.1	4	6	0	37.55	2.395	4	1.3	-2	8	2	47.31	1.921	4	2.1
-4	4	1	28.49	3.132	4	34.1	3	1	2	37.86	2.377	4	0.9	5	1	2	47.46	1.916	4	0.8
0	4	2	28.50	3.132	4	0.8	-4	2	3	37.99	2.368	4	1.5	7	1	1	47.67	1.908	4	0.5
-3	3	2	28.73	3.107	4	1.0	-5	1	3	38.15	2.359	4	1.1	2	2	3	48.03	1.894	4	0.5
2	4	1	28.80	3.100	4	2.4	-2	2	3	38.23	2.354	4	1.7	-1	8	2	48.62	1.873	4	1.1
-1	3	2	28.93	3.086	4	22.8	6	4	2	38.39	2.345	4	0.7	3	9	0	48.73	1.869	4	2.1
-5	1	2	29.45	3.033	4	5.3	-3	7	1	38.73	2.325	4	0.5	-9	3	2	48.81	1.866	4	0.5
3	3	1	29.61	3.013	4	1.6	1	7	1	38.89	2.316	4	0.4	-1	0	4	49.05	1.857	2	1.2
-3	5	1	29.71	3.007	4	15.9	2	4	2	39.01	2.309	4	1.3	-5	1	4	49.55	1.840	4	2.0
0	6	0	29.85	2.993	2	4.1	5	3	1	39.18	2.299	4	1.3	5	3	2	49.71	1.834	4	0.7
1	5	1	29.90	2.988	4	41.6	-3	3	3	39.37	2.288	4	1.1	-3	1	4	49.80	1.831	4	5.0
4	4	0	29.94	2.984	4	2.2	-4	6	2	40.16	2.245	4	1.0	-7	5	3	49.86	1.829	4	2.0

Figura A.6: Intesidades relativas y espaciamientos interplanares de la heulandita

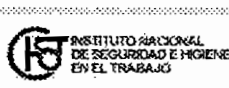
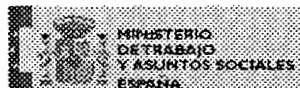
## **APÉNDICE B**

**FICHAS DE SEGURIDAD DE COMPUESTOS USADOS EN LA  
INVESTIGACIÓN**

# Fichas Internacionales de Seguridad Química

FENOL

ICSC: 0070



FENOL  
Hidróxidobenceno  
 $C_6H_5O/C_6H_5OH$   
Masa molecular: 94.1

Nº CAS 108-95-2  
Nº RTECS SJ3325000  
Nº ICSC 0070  
Nº NU 1671 (fenol, sólido)  
Nº CE 604-001-00-2



TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO</b>	Combustible	Evitar las flamas. NO poner en contacto con oxidantes fuertes	Espuma resistente al alcohol, polvo, agua carbonizada, espuma, dióxido de carbono. Los bomberos deberán emplear indumentaria de protección completa, incluyendo equipo autónomo de respiración.
<b>EXPLOSION</b>	Por encima de 79°C se pueden formar mezclas explosivas vapor/aire	Por encima de 79°C sistema cerrado, ventilación.	En caso de incendio, mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua. Los bomberos deberán emplear indumentaria de protección completa, incluyendo equipo autónomo de respiración.
<b>EXPOSICION</b>		EVITAR LA FORMACION DE NIEBLA DEL PRODUCTO (HIGIENE ESTRICTA)	CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS LOS CASOS!
<b>• INHALACION</b>	Sensación de quemazón, tos, vértigo, dolor de cabeza, náuseas, jadeo, vómitos, pérdida del conocimiento (Síntomas no inmediatos: véase Notas)	Evitar la inhalación de polvo fino y niebla. Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, posición de semincorporado, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica
<b>• PIEL</b>	PUEDA ABSORBERSE! Quemaduras cutáneas graves, shock, colapso, efecto anestésico local, convulsiones, shock, colapso, coma, muerte (para mayor información, véase inhalación)	Gautes protectores y traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante o ducharse y proporcionar asistencia médica. Utilizar guantes protectores cuando se presten primeros auxilios
<b>• OJOS</b>	Pérdida de visión, quemaduras profundas graves.	Fantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto, si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
<b>• INGESTION</b>	Corrosivo. Dolor abdominal, convulsiones, diarrea, dolor de garganta, coloración oscura de la orina.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer	Enjuagar la boca, NO provocar el vómito, dar a beber agua abundante, reposo y proporcionar asistencia médica. Dar a beber gran cantidad de aceite vegetal, NO agua.
<b>DERRAMAS Y FUGAS</b>	<b>ALMACENAMIENTO</b>	<b>ENVASADO Y ETIQUETADO</b>	
NO verterlo al alcantarillado, barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente precintado, recoger cuidadosamente el residuo y trasladarlo a continuación a un lugar seguro. (Protección personal adicional, traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración)	Medidas para contener el efusante de extinción de incendios. Separado de oxidantes fuertes y alimentos y piensos. Mantener en lugar fresco, seco, bien cerrado y bien ventilado.	No transportar con alimentos y piensos, símbolo T R: 24/25-34 S: (1/2)-23-45 Clasificación de Peligros NU: 6.1 Grupo de Envasado NU: II CE.	




# FENOL

ICSC: 0070

D	<b>ESTADO FÍSICO: ASPECTO</b> Cristales de incisos a amarillos o ligeramente rosados de olor característico	<b>VÍAS DE EXPOSICIÓN</b> La sustancia se puede absorber rápidamente por inhalación del vapor a través de la piel y por ingestión. El vapor puede ser absorbido.
A		
T	<b>PELIGROS FÍSICOS</b> El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo, posible ignición en punto distante	<b>RIESGO DE INHALACIÓN</b> Por evaporación de esta sustancia a 20°C, se puede alcanzar bastante lentamente una concentración tóxica en el aire
O		
S	<b>PELIGROS QUÍMICOS</b> Puede irritar por contactamiento intenso por encima de 72°C. La disolución en agua es un ácido débil	<b>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN</b> El vapor de la sustancia es corrosivo para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La inhalación del vapor de la sustancia puede originar edema pulmonar (resaca hídrica). La sustancia puede causar efectos en el sistema nervioso central, el corazón y el riñón, dando lugar a convulsiones, alteraciones cardíacas, falla respiratoria, colapso y coma. La exposición puede causar la muerte. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica.
I	Reacciona con oxidantes originando peligro de incendio y explosión.	
M	<b>LÍMITES DE EXPOSICIÓN</b> TLV (como TWA), 5 ppm; 19 mg/m <sup>3</sup> (piel) (ACGIH 1993-1994)	
P	MAK, 5 ppm; 19 mg/m <sup>3</sup> (piel) (1993)	
O		
R		
T		
A		
H		
T		
E		
C		

<b>PROPIEDADES FÍSICAS</b>	Punto de ebullición, 182°C Punto de fusión, 43°C Densidad relativa (agua = 1): 1,05 Solubilidad en agua, g/100 ml: 7 Solubilidad en agua: Moderada Presión de vapor, Pa a 20°C, 47	Densidad relativa de vapor (aire = 1): 3,2 Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1,061 Punto de inflamación, 79°C e c Temperatura de autoignición, 715°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire, 1,35-10 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 1,46
----------------------------	---	---

<b>DATOS AMBIENTALES</b>	La sustancia es tóxica para los organismos acuáticos.	
--------------------------	---	---

**NOTAS**

Otros números HL: 2312 (sólido); 2921 (solución). El consumo de bebidas alcohólicas aumenta el efecto nocivo. Está indicado examen médico periódico dependiendo del grado de exposición. Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se ven agravados por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son, por ello, imprescindibles. Debe considerarse la inmediata administración de un sereno adecuado por un médico o persona por él autorizada. No utilizar cerca de llamas, de superficies calientes o de operaciones de soldadura. Para eliminar o neutralizar la sustancia, utilizar polietilenglicol 300 o aceite vegetal.

Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R): 8A  
Código NFPA: H 3; F 2; R 0

**INFORMACIÓN ADICIONAL**

FISQ 3-116 FENOL

ICSC: 0070 FENOL

© CCE IPCS, 1994

**NOTA LEGAL IMPORTANTE:** La CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos de la IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la última adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5 6 95).

Fuente: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo

# Ficha de Seguridad del Bromuro de hexadecilmetilamonio

SIGMA-ALDRICH

## Material Safety Data Sheet

Date Printed: 09/AUG/2005

Date Updated: 17/MAR/2004

Version 1.6

According to 91/155/EEC

Classified as Hazardous according to the criteria of EU Annex 1 and  
NOHSC.

### 1 - Product and Company Information

Product Name	CETYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE
Product Number	855820
Company	Sigma-Aldrich Pty. Ltd. 12 Anella Avenue Castle Hill NSW 2154
Technical Phone #	+61 2 9841 0555 (1800 800 097)
Fax	+61 2 9841 0500 (1800 800 096)
Emergency Phone #	+44 8701806777 (1800 448 465)

### 2 - Composition/Information on Ingredients

Product Name	CAS #	EC no	Annex I Index Number
CETYLTRIMETHYL AMMONIUM BROMIDE	57-09-0	200-311-3	None

Formula	C19H42N.Br
Molecular Weight	364.46 AMU
Synonyms	Acetoquat CTAB * Bromat * Centimide * Cetarol * Cetrimonium bromide * Cetyltrimethylammonium bromide * N-Cetyltrimethylammonium bromide * Cirrasol-OD * CTAB * Cycloton V * 1-Hexadecanaminium, N,N,N-trimethyl-, bromide * Hexadecyltrimethylammonium bromide * N-Hexadecyl-N,N,N-trimethylammonium bromide * (1-Hexadecyl)trimethylammonium bromide * Lauroseptol * Lissolamine * Lissolamine A * Micol * Palmityltrimethyl ammonium bromide * Pollacid * Quamonium * Softex KW * Trimethylcetylammonium bromide * N,N,N-Trimethyl-1-hexadecanaminium bromide * Trimethylhexadecylammonium bromide

### 3 - Hazards Identification

**SPECIAL INDICATION OF HAZARDS TO HUMANS AND THE ENVIRONMENT**  
Harmful if swallowed. Irritating to respiratory system and skin.  
Risk of serious damage to eyes. Very toxic to aquatic organisms.

### 4 - First Aid Measures

#### AFTER INHALATION

If inhaled, remove to fresh air. If not breathing give  
artificial respiration. If breathing is difficult, give oxygen.

#### AFTER SKIN CONTACT

In case of contact, immediately wash skin with soap and copious

amounts of water.

**AFTER EYE CONTACT**

In case of contact, immediately flush eyes with copious amounts of water for at least 15 minutes.

**AFTER INGESTION**

If swallowed, wash out mouth with water provided person is conscious. Call a physician.

**5 - Fire Fighting Measures**

**EXTINGUISHING MEDIA**

Suitable: Water spray, Carbon dioxide, dry chemical powder, or appropriate foam.

**SPECIAL RISKS**

Specific Hazard(s): Emits toxic fumes under fire conditions.

**SPECIAL PROTECTIVE EQUIPMENT FOR FIREFIGHTERS**

Wear self-contained breathing apparatus and protective clothing to prevent contact with skin and eyes.

**6 - Accidental Release Measures**

**PROCEDURE(S) OF PERSONAL PRECAUTION(S)**

Wear respirator, chemical safety goggles, rubber boots, and heavy rubber gloves.

**METHODS FOR CLEANING UP**

Sweep up, place in a bag and hold for waste disposal. Avoid raising dust. Ventilate area and wash spill site after material pickup is complete.

**7 - Handling and Storage**

**HANDLING**

Directions for Safe Handling: Do not breathe dust. Avoid contact with eyes, skin, and clothing. Avoid prolonged or repeated exposure.

**STORAGE**

Conditions of Storage: Keep tightly closed.

**8 - Exposure Controls / Personal Protection**

**ENGINEERING CONTROLS**

Safety shower and eye bath. Mechanical exhaust required.

**GENERAL HYGIENE MEASURES**

Wash thoroughly after handling.

**PERSONAL PROTECTIVE EQUIPMENT**

Respiratory Protection: Government approved respirator.

Hand Protection: Compatible chemical-resistant gloves.

Eye Protection: Chemical safety goggles.

**9 - Physical and Chemical Properties**

Appearance

Physical State: Solid

Property

Value

At Temperature or Pressure

pH	5 - 7	
BP/BP Range	N/A	
MF/MP Range	230 °C	
Flash Point	244 °C	Method: closed cup
Flammability	N/A	
Autoignition Temp	N/A	
Oxidizing Properties	N/A	
Explosive Properties	N/A	
Explosion Limits	N/A	
Vapor Pressure	N/A	
SG/Density	N/A	
Partition Coefficient	Log Kow: 3.18	
Viscosity	N/A	
Vapor Density	N/A	
Saturated Vapor Conc.	N/A	
Evaporation Rate	N/A	
Bulk Density	N/A	
Decomposition Temp.	N/A	
Solvent Content	N/A	
Water Content	N/A	
Surface Tension	N/A	
Conductivity	N/A	
Miscellaneous Data	N/A	
Solubility	Solubility in Water: 0.1 M in H <sub>2</sub> O, 20°C complete, colorless	

## 10 - Stability and Reactivity

### STABILITY

Stable: Stable.

Materials to Avoid: Strong oxidizing agents.

### HAZARDOUS DECOMPOSITION PRODUCTS

Hazardous Decomposition Products: Carbon monoxide, Carbon dioxide, Nitrogen oxides, Hydrogen bromide gas.

### HAZARDOUS POLYMERIZATION

Hazardous Polymerization: Will not occur

## 11 - Toxicological Information

RTECS NUMBER: BQ7875000

### ACUTE TOXICITY

LD50  
Oral  
Rat  
410 mg/kg

LD50  
Intravenous  
Rat  
44 MG/KG  
Remarks: Lungs, Thorax, or Respiration: Other changes.

LD50  
Intraperitoneal  
Mouse  
106 MG/KG  
Remarks: Behavioral: Convulsions or effect on seizure threshold.

Lungs, Thorax, or Respiration:Respiratory depression.

LD50

Intravenous

Mouse

32 MG/KG

Remarks: Lungs, Thorax, or Respiration:Other changes.

LD50

Intraperitoneal

Rabbit

125 MG/KG

LD50

Subcutaneous

Rabbit

125 MG/KG

LD50

Subcutaneous

Guinea pig

100 MG/KG

#### IRRITATION DATA

Skin

Mouse

50 mg

1H

Remarks: Open irritation test

Eyes

Rabbit

450 mg

Remarks: Severe irritation effect

#### SIGNS AND SYMPTOMS OF EXPOSURE

To the best of our knowledge, the chemical, physical, and toxicological properties have not been thoroughly investigated.

#### ROUTE OF EXPOSURE

Skin Contact: Causes skin irritation.

Skin Absorption: May be harmful if absorbed through the skin.

Eye Contact: Causes severe eye irritation.

Inhalation: Material is irritating to mucous membranes and upper respiratory tract. May be harmful if inhaled.

Ingestion: Harmful if swallowed.

#### CHRONIC EXPOSURE - TERATOGEN

Species: Mouse

Dose: 10500 UG/KG

Route of Application: Intraperitoneal

Exposure Time: (SD PREG)

Result: Specific Developmental Abnormalities: Musculoskeletal system.

Species: Mouse

Dose: 10500 UG/KG

Route of Application: Intraperitoneal

Exposure Time: (10D PREG)

Result: Specific Developmental Abnormalities: Craniofacial

(including nose and tongue).

Species: Mouse

Dose: 35 MG/KG

Route of Application: Intraperitoneal

Exposure Time: (12D PREG)

Result: Effects on Embryo or Fetus: Fetotoxicity (except death, e.g., stunted fetus).

#### CHRONIC EXPOSURE - REPRODUCTIVE HAZARD

Species: Mouse

Dose: 35 MG/KG

Route of Application: Intraperitoneal

Exposure Time: (8D PREG)

Result: Effects on Fertility: Post-implantation mortality (e.g., dead and/or resorbed implants per total number of implants).

#### 12 - Ecological Information

##### ELIMINATION

Elimination: 100 %

##### ECOTOXICOLOGICAL EFFECTS

Test Type: EC50 Daphnia

Species: Daphnia magna

Time: 48 h

Value: 0.03 mg/l

Test Type: LC50 Fish

Species: Brachydanio rerio

Time: 96 h

Value: 0.3 mg/l

#### 13 - Disposal Considerations

##### SUBSTANCE DISPOSAL

Contact a licensed professional waste disposal service to dispose of this material. Dissolve or mix the material with a combustible solvent and burn in a chemical incinerator equipped with an afterburner and scrubber. Observe all federal, state, and local environmental regulations.

#### 14 - Transport Information

##### RID/ADR

UN#: 3077

Class: 9

PG: III

Proper Shipping Name: Environmentally hazardous substance, solid, n.o.s

##### IMDG

UN#: 3077

Class: 9

PG: III

Proper Shipping Name: Environmentally hazardous substance, solid, n.o.s

Marine Pollutant: No

Severe Marine Pollutant: Yes

Technical Name: Required

IATA

UN#: 3077

Class: 9

PG: III

Proper Shipping Name: Environmentally hazardous  
substance, solid, n.o.s

Inhalation Packing Group I: No

Technical Name: Required

15 - Regulatory Information

CLASSIFICATION AND LABELING ACCORDING TO EU DIRECTIVES

INDICATION OF DANGER: Xn N

Harmful. Dangerous for the environment.

R-PHRASES: 22 37/38 41 50

Harmful if swallowed. Irritating to respiratory system and  
skin. Risk of serious damage to eyes. Very toxic to aquatic  
organisms.

S-PHRASES: 26 36 60 61

In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of  
water and seek medical advice. Wear suitable protective  
clothing. This material and its container must be disposed of  
as hazardous waste. Avoid release to the environment. Refer to  
special instructions/safety data sheets.

COUNTRY SPECIFIC INFORMATION

Germany

WGK: 3

SWITZERLAND

SWISS POISON CLASS: 3

16 - Other Information

WARRANTY

The above information is believed to be correct but does not  
purport to be all inclusive and shall be used only as a guide. The  
information in this document is based on the present state of our  
knowledge and is applicable to the product with regard to  
appropriate safety precautions. It does not represent any  
guarantee of the properties of the product. Sigma-Aldrich Inc.,  
shall not be held liable for any damage resulting from handling or  
from contact with the above product. See reverse side of invoice  
or packing slip for additional terms and conditions of sale.  
Copyright 2005 Sigma-Aldrich Co. License granted to make unlimited  
paper copies for internal use only.

DISCLAIMER

For R&D use only. Not for drug, household or other uses.

Fuente: Sigma-Aldrich, fabricante del producto.

# APÉNDICE C

## EVALUACIÓN ECONONÓMICA DE LA INVESTIGACIÓN



# EVALUACIÓN ECONÓMICA

## **Introducción**

El alcance de la actual investigación nos brinda un primer paso en el conocimiento de la retención de contaminantes orgánicos por medio de zeolitas naturales ecuatorianas modificadas por surfactante. Futuros estudios pueden posibilitar el desarrollo e implementación de una técnica o proceso en la descontaminación de aguas, sedimentos y/o suelos contaminados.

En el presente estudio económico se exponen los costos inherentes a la investigación y los criterios económicos generales sobre la aplicabilidad de zeolitas naturales modificadas en el Ecuador.

## **Costos Asociados a la Investigación**

Una estimación económica de la investigación realizada pretende presentar los costos asociados a la investigación. Dos partes fundamentales son evaluadas en los cálculos de costos: el recurso humano investigador y la analítica usada.

Los costos asociados al recurso humano se han calculado sobre la base de dos científicos investigadores con un promedio de 100 horas de trabajo y un titulado superior en contrato de prácticas con un promedio de 300 horas de trabajo, en un lapso de ocho semanas. Estos costos son mostrados en la tabla C.1.

**TABLA C.1**  
**COSTES DEL RECURSO HUMANO EN LA INVESTIGACIÓN**

<b>Recurso Humano</b>	<b>Costo por hora (EUR/h)</b>	<b>Horas de trabajo (h)</b>	<b>Costo estimado (EUR)</b>
Científico investigador 1	55	100	5500
Científico investigador 2	55	100	5500
Titulado superior Prácticas	20	300	6000
<b>Suma de costo total:</b>			<b>17000 EUR</b>

Distintas técnicas de análisis, procedimientos controlados y ensayos realizados en esta investigación, tienen asociados ciertos costos. Éstos han sido referenciados a los establecidos por el Instituto de Ciencia de los Materiales de Madrid y por el Instituto Geológico y Minero de España, debido a que reflejan en conjunto la utilización de equipos, suministros y personal técnico. En la tabla C.2 se presentan los costos (sin incluir IVA) de la analítica de las fases de caracterización y absorción.

TABLA C-2

COSTOS DE LOS ANÁLISIS REALIZADOS EN LA INVESTIGACIÓN

Fase	Técnica/ Método	Costo unitario (EUR/muestra)	Muestras (Unidades)	Costo (EUR)	Costo referencial de:
Caracterización	Difracción de rayos X	12	3	36	ICMM-CSIC
	Fluorescencia de rayos X	45	3	135	IGME
	Espectroscopía de absorción infrarroja	10	3	30	ICMM-CSIC
	Métodos térmicos (ATD, TG)	60	3	180	ICMM-CSIC
	Microscopía electrónica de barrido	60	3	180	ICMM-CSIC
	Microscopía electrónica de transmisión	38	3	114	ICMM-CSIC
	Distribución de tamaño de partículas	56	3	168	IGME
	Superficie específica BET	45	3	135	ICMM-CSIC
	Espectroscopía ICP Plasma	2	24	48	ICMM-CSIC
Adsorción de HDTMA en zeolita	Espectroscopía de absorción infrarroja	8	15	120	ICMM-CSIC
Adsorción de fenol en zeolita natural	Espectroscopía de absorción UV/Visible	11	12	121	IGME
Adsorción de fenol en zeolita modificada	Espectroscopía de absorción UV/Visible	11	20	220	IGME
<b>Costo total de analítica:</b>				<b>1482 EUR</b>	
<b>Leyenda</b> ICMM-CSIC: Instituto de Ciencias de los Materiales de Madrid, Consejo superior de Investigaciones Científicas. IGME: Instituto Geológico y Minero de España.					

Fuente: Instituto de Ciencias de los Materiales de Madrid e Instituto Geológico y Minero de España

Como resultado de la valoración económica de todos los recursos empleados en el proyecto, se estima que los costos del factor humano ascienden a 17000 EUR y los costos de la parte analítica a 1482 EUR más IVA,

suponiendo un total de aproximadamente 18600 EUR. No se incluyen costos operativos y costos varios.

## **Criterios Económicos de Aplicabilidad de Zeolitas Modificadas en Descontaminación**

Como una primera aproximación de los aspectos económicos, se plantea un proceso general de la aplicabilidad de los resultados obtenidos en la investigación. Los procesos mencionados en la producción de zeolitas modificadas por surfactante son un inicio para la aplicación a escala industrial. Además se establecen los costos en un escenario local, es decir, referido a la implementación en el Ecuador y con base en el mercado americano, expresando los valores en dólares.

### **Costos generales de producción de zeolitas modificadas**

Las reservas de zeolitas en Ecuador se encuentran ubicadas cerca de ciudades con actividad industrial, como lo es la ciudad de Guayaquil. Esto favorece la reducción de costos por transportación. Actualmente se llevan a cabo extracciones de este mineral y el precio aproximado de venta al público oscila entre 15 y 20 USD/t y que dependen de la granulometría deseada. Este precio incluye los costos de extracción, carga y transporte, trituración primaria y molienda.

Una vez obtenido el recurso mineral se establecen los costos del proceso de modificación de la zeolita. Un criterio técnico usado para la presente evaluación económica, es el de un proceso desarrollado por un equipo investigador de la New Mexico Institute of Mining and

Technology liderado por R. S. Bowman, [7]. El proceso consiste en la inyección de una solución concentrada de HDTMA sobre una determinada cantidad de zeolita natural, que son mezclados en un tornillo mezclador, y posteriormente, pasados sobre un tambor secador donde se elimina el excedente de agua. La zeolita modificada luego sale del tambor y es recolectada en un contenedor. Este procedimiento básico puede producir de acuerdo a un diseño específico para fines de estudio, alrededor de 4 ton/h. Los costos asociados a este proceso según R. S. Bowman ascienden a 75 USD/t de producción de zeolita modificada. Una estimación del costo referido al Ecuador, considerando un incremento en el precio de equipos y la energía requerida, en un escenario conservador, podría ascender hasta el 50 % del costo norteamericano, es decir, bordear los 100 USD/t.

Otro factor a considerar y que reviste el mayor peso económico dentro del proceso mencionado, es el costo del surfactante HDTMA. Este producto dependiendo de la casa comercial y del ingrediente activo (bromo o cloro) tiene un precio de entre 8 y 19 USD/kg.

Por lo tanto, con las condiciones de modificación de zeolita usadas en los ensayos de laboratorio en este proyecto, podemos estimar un costo global de la preparación de zeolitas a escala semi-industrial. Según nuestro estudio para lograr los resultados de adsorción de fenol, la modificación de zeolita natural podría seguir una relación de 40 mg de HDTMA-Br por cada gramo de zeolita, o que es lo mismo, 40

kg de surfactante por tonelada de zeolita. Tomando de referencia un costo de 8 USD/kg de HDTMA con una relación de 40 kg por tonelada de zeolita, el costo del surfactante es de 320 USD/t.

Las estimaciones anteriores de los costos de obtención de zeolita natural (20 USD/t), el surfactante HDTMA (320 USD/t) y el proceso de preparación de zeolita modificada (100 USD/t) nos dan un total de 440 USD/t.

Por otro lado, al hablar de diversas técnicas usadas en la descontaminación de agua, como las que usan carbón activado, resinas de intercambio iónico y de hierro cero valente, se deberá plantear en futuros estudios de investigación, el rendimiento y rentabilidad de las zeolitas modificadas en comparación a las técnicas actuales y evaluar su factibilidad de aplicación. Por el momento, los resultados presentados son un primer paso y se requieren más datos para evaluar dicha factibilidad. Pero podemos recalcar que las zeolitas modificadas presentan un costo por tonelada significativamente menor que el carbón activado que puede ascender a varios miles de dólares.

## BIBLIOGRAFÍA

1. ALEMAN, A. (1999): Informe Geológico de la Cuenca Progreso (Informe no publicado).
2. BAERLOCHER, Ch., MEIER, W., OLSON, D. (2001): Atlas of zeolite framework types. Elsevier, Amsterdam.
3. BENÍTEZ, S. (1988): "Corte geológico en el río Bachillero de la Cordillera Chongón-Colonche". Trabajo inédito, Ecuador.
4. BENÍTEZ, S. (1990): "Estratigrafía de las formaciones Cayo y Guayaquil en la cordillera Chongón-Colonche: hacia una redefinición" en Geociencia, Rev. del CIGMP. Guayaquil, 3, 7-11; 4, 18-20; 5, 11-14.
5. BENÍTEZ, S. (1995): "Evolution Geodynamique de la Province Côtière Sud-Équatorienne au Cracé Supérieur-Tertiaire, Géologie Alpine" publicado por la Universidad Joseph Fourier, Grenoble. pp 5-16.

6. BOWMAN R. (2003): Review "Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation" en *Microporous and Mesoporous Materials*, Elseiver. 61 (2003) pp 43–56.
7. BOWMAN, R. (en línea) Versión mayo 2007 "SMZ Permeable Barrier Test Facility", Earth and Environmental Sciences – New Mexico Tech. Consulta realizada el 19 de mayo del 2007. [www.ees.nmt.edu/bowman/research/SMZ](http://www.ees.nmt.edu/bowman/research/SMZ)
8. BOWMAN, R., LI, Z., ROY, S., BURT, T., JOHNSON, T., JOHNSON, R. (1999): "Surface-altered zeolites as permeable barriers for in situ treatment of contaminated groundwater" Phase II Topical Report for U.S. Department of Energy.
9. BRECK, D. (1974): Zeolite Molecular Sieves. Editorial J. Wiley and Son, Nueva York.
10. BRISTOW, C. (1975): "Sobre la Edad de las areniscas Zapotal del Sur del Ecuador" en Newsletter Stratigraphy, 4 pp 119-134.
11. BRISTOW, C., HOFSTETTER, R. (1977): "The Age of the Cayo Formation. Ecuador" en Newsletter Stratigraphy, 4, pp 170-173.



12. Coombs, D., Alberti, A., Armbruster, T., et al. (1998): "Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names". American Mineralogist Special Feature.
13. FAUCHER, B., SAVOYAT, E. (1973): "Esquisse géologique des Andes équatoriennes" en Géogr. phys. géol. dyn., Série 2, 15, pp 115-142.
14. GIANNETTO, Giuseppe, MONTES, Arturo y RODRÍGUEZ, Gerardo (2000): Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales. Editorial Innovación Tecnológica, Caracas.
15. ISRAELACHVILI, J. (1991): Intermolecular and surface forces. Academic Press, San Diego, CA.
16. LI, Z., ALESSI, D., ALLEN, L. (2002): "Influence of quaternary ammonium on sorption of selected metal cations onto clinoptilolite zeolite" en Journal of Environmental Quality (August 2002), 31, pp 1106-1114.

17. LI, Z., BOWMAN R. (1997): "Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite" en Environmental Sciences Technology. 31, pp 2407-2413
18. MEIER, W. M. (1968): "Molecular Sieves" en Society for Chemical Industry. London, (1968) 10.
19. MING, D., DIXON, J. (1987): "Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method" en Clays and Clay Minerals, Vol. 35 No. 6, pp 463-468.
20. MORANTE CARBALLO, Fernando (2004): "Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, Caracterización y Aplicaciones" Tesis doctoral, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid.
21. NEEL, D., BOWMAN, R. (1992): "Sorption of organics to surface-altered zeolites" en Proc. 36th Annual New Mexico Water Conference, 7-8 November 1991, Las Cruces, NM pp 57-61.
22. OLSSON, A. (1942): "Tertiary deposits of NO south America and Panama" en Proc. 8th Am. Sci. Congr, Washington. 4, pp 231-287.

23. PAÉZ, Omar (en línea) Versión 30-10-2006 "La Zeolita: El Mineral del Universo. Usos en la agricultura" Soil Fertility. Consulta realizada en abril del 2007. [www.soil-fertility.com/zeolite/espagnol/](http://www.soil-fertility.com/zeolite/espagnol/)
24. REED, T., BRECK, D. (1956): "Crystalline Zeolites. II. Crystal Structure of Synthetic Zeolite, Type A" en Journal of the American Chemical Society. pp 5972 – 5977.
25. SERVIN, J. (en línea) Versión abril 2007 "Metalurgia de minerales no metálicos" Consulta realizada en abril del 2007. [www.monografias.com](http://www.monografias.com)
26. TREACY, M., HIGGINS, J. (2001): Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Elsevier, Amsterdam.