



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

*Facultad de Ciencias Exactas,
Departamento de Química*

Trabajo de Tesis Doctoral:

“Estudio de zeolitas procedentes de depósitos Argentinos. Aspectos tecnológicos que posibiliten su aplicación en agroindustria y contralor ambiental”

María Florencia Agosto

Directora: Dra. Irma Lia Botto

Co-directora: Dra. Carmen Inés Cabello

2012

La mente es como
un paracaídas:
Solo funciona si se abre

Albert Einstein

El presente trabajo para optar al grado de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), fue realizado en el “Centro de Química Inorgánica” y el “Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, Dr. J. Ronco” (CEQUINOR y CINDECA), CONICET La Plata, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, bajo la dirección de la Dra. Irma Lia Botto. y la co-dirección de la Dra. Carmen Inés Cabello

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer primero, a mi mamá y a mi papá por darme la oportunidad de estudiar y ayudarme todos esos años. Segundo, a Lía y a Carmen por la paciencia y aguante que me han tenido. Y tercero a mi familia, Nico, Facu y Lorenzo.

Quiero agradecerle también a toda la gente del CEQUINOR, en especial a aquellos con los que compartí tantos almuerzos y de una manera especial a Anita, Enzo, Marijo, Bea y Sonia, compañeros de oficina.

A algunas amigas, que de alguna manera, me ayudaron en la tesis. A Vero que colaboró en las primeras determinaciones de amonio y en las últimas de carbono, a Meche que me ayudo con la “tecnología”, a Claudia que colaboró con la parte geológica, a Bety que me enseñó a usar el IR y seguramente hay otras que se me escapan.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por las becas recibidas para realizar el trabajo de tesis.

También quiero agradecer a los Investigadores del Instituto de Recursos Mineros (INREMI), Raúl de Barrio y Andrea Ramis, que hicieron el trabajo de campo y nos proveyeron del mineral. A Mabel Vazquez y a Guillermo Millan, del laboratorio de Edafología de la Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales (UNLP).

Gracias a todos por todo lo que me han dado!

ÍNDICE

<u>Objetivos</u>	1
<u>Capítulo 1: Consideraciones Generales</u>	3
1.1- Bibliografía	5
<u>Capítulo 2: Aspectos generales de las zeolitas</u>	7
2-Introducción	7
2.1- Definición	7
2.2- Clasificación	9
2.3- Estructura	10
2.4- Clasificación Estructural de las Zeolitas	11
2.5- Estructura de la Clinoptilolita (CLI)	18
2.6- Bibliografía	21
<u>Capítulo 3: Clasificación geológica</u>	24
3- Geología y Área de Muestreo	24
3.1- Selección del Mineral a estudiar	27
3.2- Bibliografía	32
<u>Capítulo 4: Experimental Técnicas y Métodos</u>	34
4- Técnicas y métodos empleados	34
4.1- Análisis Químicos- ICP-AES	34
4.2- Análisis Mineralógico por DRX	35
4.3- Análisis por Microscopía Electrónica SEM	36
4.3.1- Microanálisis Semicuantitativo por sondeo de electrones	37
4.4 Espectroscopía vibracional Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).	38
4.5- Análisis Térmogravimétrico (TGA)	43
4.6- Análisis Térmico Diferencial (DTA)	44

ÍNDICE

4.7- Reducción a temperatura programada (TPR)	45
4.8- Parámetros texturales y medidas de superficie mediante BET	46
4.9- Determinación de Calcio con EDTA	47
4.10- Determinación de Amonio por Kjeldahl	48
4.11- Determinación de Sodio por Fotometría de Llama	49
4.12 - Determinación de carbono total	50
4.13- Determinación de Fósforo	51
4.14- Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	52
4.15- Bibliografía	53
<u>Capítulo 5: Caracterización del mineral</u>	55
5- Caracterización experimental	55
5.1- Fisicoquímica	55
5.1.1- Análisis Químico	55
5.2- Mineralógica	58
5.2.1- Difracción de Polvos por Rayos X (DRX)	58
5.2.2- Determinación de Parámetros de Celda de las muestras	65
5.2.3- Espectroscopía Vibracional por FTIR	69
5.2.4- Microscopía electrónica de Barrido (SEM-EDS)	75
5.2.5- Estudio Térmico	78
5.3- Análisis global de los resultados	80
5.4- Bibliografía	82
Resultados BET	84
<u>Capítulo 6: Modificación química del mineral seleccionado</u>	85
6- Modificación química	85
6.1- Obtención de la Zeolita Acida	85

ÍNDICE

6.1.1- Consideraciones generales de la modificación ácida de la CLI	86
6.1.1.1- Condiciones experimentales	87
6.2- Intercambio Iónico	101
6.2.1- Modificación catiónica de la CLI	101
6.2.1.1- Intercambio con Nitrógeno	102
6.2.1.1a- Ensayos con Amonio	102
6.2.1b- Ensayos con Urea	108
6.2.1.2- Intercambio con Calcio	113
6.2.1.2a- Ensayos realizados	114
6.2.2- Modificación Aniónica	115
6.2.2.1- Complejo Zeolita-Surfactante	116
6.2.2.2- Incorporación de Fósforo en el complejo Zeolita-surfactante	117
6.3- Bibliografía	118
<u>Capítulo 7: Aplicaciones en Agronomía</u>	123
7- Uso Agronómico de las zeolitas	123
7.a- Zeolitas y pedogénesis	126
7.b- Degradación del suelo	127
7.1- Lixiviación de Nitrógeno: hipótesis de trabajo	128
7.1.1- Sistema de estudio	129
7.1.2- Ensayo Suelo- Zeolita	130
7.1.2.1- Análisis Estadístico	132
7.1.2.2- Análisis comparativo por FTIR de los Materiales luego de los tratamientos de lixiviación	134
7.2- Volatilización de Nitrógeno	140
7.2.1-Ensayo de Volatilización	141
7.3- Eficiencia de NH ₄ CLI, CLI-Urea y Urea: Respuesta biológica de su uso en cultivos de “raigras anual”	146
7.3.1- Sistema de Estudio	146
7.3.2- Ensayo de Invernáculo	146
7.4- Bibliografía	150

ÍNDICE

Capítulo 8: Aplicación en Medio Ambiente y Catálisis	154
8- Otras Aplicaciones	154
8.1- Aplicación en Medio Ambiente	154
8.1.1- Tratamiento de un Efluente Industrial	155
8.1.1.1- Zeolita utilizada	155
8.1.1.2- Caracterización del Residuo Industrial líquido	155
8.1.2- Interacción líquido-CLI	156
8.1.2.1- Estudio mediante espectroscopia FTIR	156
8.2- Aplicación en Catálisis	160
8.2.1-Aplicación de la Zeolita como Soporte Catalítico	163
8.2.1.1- Zeolita utilizada	163
8.2.1.2- Preparación del catalizador	164
8.2.1.3- Caracterización del catalizador	164
8.2.1.4- Actividad catalítica	164
8.2.1.5- Caracterización de los catalizadores	164
8.3- Bibliografía	168
Capítulo 9: Conclusiones	170
9.1- Obtención de la especie mineral para su estudio	170
9.2- Caracterización mineralógica y físico- química	170
9.3- Selección del mineral para la realización del Trabajo de tesis doctoral	170
9.4- Modificación química	170
9.4.1- Transformación de CLI en zeolita ácida o HCLI	171
9.4.2- Transformación en amonio- zeolita	171
9.4.3- Transformación en calcio- zeolita	171
9.4.4- Transformación en urea- zeolita	172
9.4.5- Interacción zeolita- fosfato	172
9.5- Aplicación de las zeolitas modificadas en el área agronómica	172

ÍNDICE

9.5.1- Lixiviación	173
9.5.2- Volatilización	173
9.5.3- Biológica	173
9.6- Otras aplicaciones	174
9.6.1- En medio ambiente	174
9.6.2- En catálisis	174

Objetivos del presente trabajo de tesis

Esta tesis se ha desarrollado en el marco de un Proyecto de Investigación de ANPCyT (14-12174), del tipo interdisciplinario, dirigido al estudio de zeolitas procedentes de depósitos nacionales, con el objeto de analizar su potencialidad tecnológica, particularmente en áreas como la agronómica, el control ambiental y la catálisis.

La versatilidad estructural de este tipo de especies minerales ofrece permanentes oportunidades de estudio desde el punto de vista químico y tecnológico, actividad que, para su fortalecimiento necesariamente requiere la complementación de otras disciplinas así como el análisis de situaciones vigentes tanto a nivel nacional como regional, que requieren del aporte de soluciones para mejorar aspectos socio-económicos y productivos.

El trabajo se inicia enfocando el tema de las propiedades generales de estos minerales detallando las técnicas empleadas experimentalmente. Capítulos 1, 2 y 4.

El Capítulo 3, se encuentra referido a la labor geológica, dirigida a la búsqueda de depósitos que puedan aportar el material de estudio. Esta tarea se realizó en colaboración con investigadores del INREMI (CICPBA-FCNyM) y comprende la localización y potencialidad de los depósitos.

El material extraído fue analizado desde el punto de vista físico-químico y mineralógico, aplicando diferentes técnicas de estudio (químicas – Espectroscopia por emisión de plasma (ICP), estructurales – Difracción de Rayos X (DRX) a temperatura variable, espectroscópicas – Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR), por microscopía electrónica SEM-EDS, térmicas, etc.), haciendo referencia a las bases y alcances de cada una de ellas, permitiendo la selección de la zeolita con la que se encaró todo el trabajo. Capítulo 5.

OBJETIVOS

Posteriormente, tal como se expone en el Capítulo 6, se procedió a la modificación química de la especie seleccionada, realizando experiencias basadas en el comportamiento y propiedades de la misma (fundamentalmente estructurales y de intercambio iónico). Esta etapa comprendió también la caracterización mediante las técnicas adecuadas.

Se enfatizó el estudio de intercambio con especies nitrogenadas (amonio y urea), de interés en la preparación de fertilizantes de liberación controlada, así como a la obtención de la zeolita ácida (a partir del tratamiento con HCl) y la obtenida por tratamiento térmico de la zeolita intercambiada con amonio (para analizar las diferencias de Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) para el reemplazo con macronutrientes, así como para facilitar la introducción a la red o interacción de superficie con elementos de transición, de interés en otras áreas de los materiales).

El Capítulo 7 se centralizó en la aplicación de los geomateriales obtenidos en el área agronómica, lográndose resultados biológicos referidos a la acción de la zeolita como vehículo de fertilizantes nitrogenados. Esta etapa se realizó en colaboración con investigadores de la FCAYF de la UNLP, en lo relativo a los cultivos, análisis biológicos y estadísticos de campo.

El Capítulo 8, está referido al empleo de la zeolita seleccionada en el tratamiento de efluentes industriales amoniacaes y en la utilización del material tratado con elementos de transición como catalizador en un proceso de reformado de metano (CH_4) mediante CO_2 para la producción de gas de síntesis.

El último Capítulo resume las conclusiones obtenidas del estudio.

La historia de las zeolitas comenzó en 1756, cuando el mineralogista sueco Cronstedt descubrió la primer zeolita mineral, *estilbita*. Reconoció a las zeolitas como una nueva clase de minerales consistentes en aluminosilicatos hidratados conteniendo álcalis o especies alcalino- térreas. Desde esa fecha se han reportado numerosas investigaciones en las que están involucradas tanto zeolitas sintéticas como naturales. Estos trabajos han contribuido al conocimiento de sus propiedades como la *capacidad de hidratación*, (*Damour, 1857*), *la posibilidad de intercambio de sus constituyentes catiónicos o "CIC"*, (*Eichhorne, 1858*), *la potencialidad de uso como tamices moleculares así como los procesos de síntesis de zeolitas* (*Breck y Milton 1940*) y su posterior aplicación *como adsorbentes, intercambiadores ionicos, catalizadores o soportes de catalizadores, tamices, sustratos, etc.* (*Giannetto Pace, 2000*).

Las zeolitas sintéticas son hoy estudiadas y caracterizadas y debido a su alto valor agregado: son utilizadas en la preparación de catalizadores, como adsorbentes y en numerosos procesos industriales (alimentos, empleo en la preparación de detergentes, etc.).

En cuanto a las zeolitas naturales y si bien se encuentran distribuidas ampliamente en yacimientos alrededor del mundo, han sido consideradas siempre como materiales de baja calidad, debido a su condición de mineral con una composición heterogénea y propiedades físicas y químicas diferentes. Fueron empleadas desde la antigüedad, especialmente como material de construcción, pero posteriormente se utilizaron en procesos de control ambiental (*accidentes en instalaciones nucleares para la retención de los desechos radiactivos, etc.*). Asimismo, en los últimos años se han comenzado a reutilizar en el área agronómica, así como en medicina y farmacia (*por ej. en la elaboración de fármacos*) (*Villavicencio, 2009*). El uso de las zeolitas naturales y sus formas modificadas, tienen la ventaja del bajo costo, la amplia disponibilidad, las buenas propiedades mecánicas y térmicas y la combinación de una alta capacidad de adsorción con la habilidad de ajustar el pH del suelo y de los sistemas acuosos. Además, las zeolitas naturales, no introducen polución adicional en el medio ambiente (*Misaelides, 2011*).

En Conferencias Internacionales sobre Zeolitas Naturales, se ha hecho mención al hecho que las zeolitas naturales se reafirman cada vez más entre

los mejores materiales para ser empleados en procesos tecnológicos de eliminación de contaminantes (*Rodriguez Fuentes, 2001; Inglezakis, 2010*).

Las potenciales desventajas de la aplicación de las zeolitas naturales pueden ser atribuidas al hecho común relativo a la mineralogía, dado que en general son mezclas minerales donde la fase zeolítica suele ser un constituyente variable. Sin embargo, en los depósitos de mayor pureza se ha logrado determinar la presencia de la fase zeolítica en una proporción del orden del 80 % o superior.

Es de destacar que las zeolitas naturales ejercen una eficaz influencia en el pH del suelo así como en la eficiencia para la retención de agua, en la disponibilidad de elementos esenciales (aún como microelementos), situación que puede facilitarse por el proceso de intercambio, y la posibilidad de retención de metales tóxicos en el suelo generando especies de gran estabilidad (*Campbell, 1997*).

Hoy se reconoce que un gran número de ocurrencias o manifestaciones de zeolitas naturales (tobas zeolitizadas) se encuentran comúnmente en rocas sedimentarias, pero quedan condicionados por los ambientes geológicos o sistemas hidrológicos (*lagos salinos alcalinos, suelos salinos alcalinos, sedimentos marinos profundos, sistemas hidrológicos abiertos, zonas de alteración hidrotermal, ambientes diagenéticos o metamórficos y flujos piroclásticos*).

La Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) ha reconocido más de 50 tipos diferentes de zeolitas naturales. En Latinoamérica se han encontrado manifestaciones de este tipo en varios países: Antillas, Argentina, Bolivia, Brasil, Chile, etc. En algunos casos estas manifestaciones son ya reconocidas como yacimientos, con reservas estimadas y aprobadas para su explotación industrial (*Giannetto Pace, 2000*).

Se ha señalado, que las zeolitas más abundantes en rocas sedimentarias son: *analcima, clinoptilolita, heulandita, laumonita y philipsita*. Se ha establecido que las zeolitas naturales con altos contenidos de metales alcalinos son: *analcima, clinoptilolita, heroinita, mordenita y natrolita*. La asociación de los metales alcalinos ocurre durante la génesis mineral a partir de la presencia de especies ricas en Si y Al. Sin embargo la proporción de metales alcalinos y/o

calcio depende de la forma de ocurrencia y de la relación $\text{Si}/(\text{Al}^{3+}+\text{Fe}^{3+})$ en la estructura cristalina. En la tabla 1.1 (*Gianetto Pace, 2000*) se muestran las zeolitas naturales más abundantes, su relación $\text{Si}/(\text{Al}^{3+}+\text{Fe}^{3+})$ y el contenido en cationes predominantes. Se ha establecido que los materiales zeolíticos con alto contenido de Si, poseen altas concentraciones de sodio y potasio (*Miyashiro, 1970*), a diferencia de aquellos con valores menores de la relación. Cabe también mencionar que esa relación no supera el valor de 5, debido a la abundancia geoquímica relativa de los elementos Si y Al.

Tabla 1.1: Composición de zeolitas encontradas en rocas sedimentarias

Zeolita	Si/ (Al + Fe ⁺³)	Cationes predominantes
Clinoptilolita	4.0- 5.1	K > Na
Mordenita	4.3- 5.3	Na > K
Heulandita	2.9- 4.0	Ca, Na
Erionita	3.0- 3.6	Na, K
Chabacita	1.7- 3.8	Ca, Na
Phillipsita	1.3- 3.4	K, Na, Ca
Analcima	1.7- 2.9	Na
Laumontita	2.0	Ca
Wairakita	2.0	Ca
Natrilita	1.5	Na

Las zeolitas naturales sedimentarias se han formado por reacciones de materiales sólidos depositados, usualmente vidrio volcánico, en lagos, lagunas, pantanos, etc. de elevada concentración salina. La génesis de las especies formadas depende de las condiciones físico- químicas (temperatura, concentración de iones, presión parcial de CO₂, etc.).

1.1- Bibliografía

- ❖ **Campbell L.S., Davies B.E., 1997.** Plants Soil 189, 65.

-
- ❖ **Giannetto Pace G.**, Montes Rendón A., Rodriguez Fuentes G., **2000**. ZEOLITAS Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales, Innovación Tecnológica (eds).
 - ❖ **Inglezakis V. J.**, Stylianou M., Loizidou M., **2010**. Ion exchange and adsorption equilibrium studies on clinoptilolite, bentonite and vermiculite, Journal of Physics and Chemistry of Solids 71(3), 279.
 - ❖ **Misaelides Panagiotis**, **2011**. Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review, Microporous and Mesoporous Materials 144, 15.
 - ❖ **Miyashiro A.**, Shido F., **1970**. Lithos, 3, 251.
 - ❖ **Rodriguez Fuentes G.**, Rodriguez Iznaga I, **2001**. Eliminación de metales toxicos mediante zeolitas naturales, Catalizadores y adsorbentes para la protección ambiental en la región Iberoamericana, Monografía CYTED. Jesus Blanco y Pedro Avila, (eds), 231.
 - ❖ **Villavicencio C.**, Molina A., Fernández L., **2009**. Estudio de la adsorción de aniones sobre zeolitas sintéticas modificadas con surfactantes, Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V., Vol. 24, N° 3, 95.

2- Introducción

El término "zeolita" deriva de dos palabras griegas, **zeo**: que ebulle, y **lithos**: piedra y fue inicialmente utilizado para designar a una familia de minerales naturales que presentaban propiedades particulares como el intercambio de iones y la desorción reversible de agua.

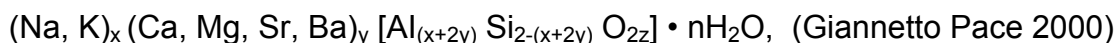
2.1-Definición

De acuerdo con la literatura (*Smith, 1976*), la zeolita es un alúmino-silicato que posee un esqueleto estructural conteniendo huecos ocupados por iones y moléculas de agua, los que manifiestan un considerable movimiento, que permite el intercambio iónico y la deshidratación reversible.

En estudios recientes se ha valorado esta definición de zeolita frente a una más reciente propuesta por la IZA: "una zeolita está caracterizada por una estructura de tetraedros enlazados que contiene cavidades en forma de canales y cajas que comúnmente están ocupadas por moléculas de agua y cationes. La estructura puede estar interrumpida por grupos (OH^- , F^-) que ocupan los vértices de los tetraedros los cuales no son compartidos con tetraedros adyacentes. Los canales son lo suficientemente largos para permitir el paso de especies huéspedes. En las fases hidratadas ocurre la deshidratación a temperaturas moderadas (fundamentalmente por debajo de 400°C) y esta es ampliamente reversible" (*Vezzalini, 1997*).

Se considera que las diferencias fundamentales entre ambas definiciones son la indefinición en las especies químicas presentes en los tetraedros y la presencia de hidroxilos en los vértices de los tetraedros, aquellos que interrumpen la estructura. Esta última definición incluye dentro del término "zeolitas" a todos aquellos sólidos donde el aluminio o el silicio han sido sustituidos isomórficamente, y conocidos como metalosilicatos, metaloaluminosilicatos y aluminofosfatos y sus derivados, entre otros. Hoy en día se conoce a estos sólidos isomórficos como "zeotipos", y existe la tendencia general a englobarlos a todos, incluidos los aluminosilicatos, dentro del término genérico de "tamices moleculares".

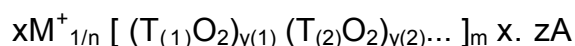
La fórmula general de una zeolita es:



Donde: $0.0 < x < 0.5z$,
 $0.0 < y < 0.25z$,
 $0.12 < x + 2y < 0.5z$,
 $0.29 < n < 1.33z$

Sin embargo, esta fórmula sólo describe a las zeolitas con Al y Si en el esqueleto estructural, es decir las especies minerales, sin reflejar el estado actual de las investigaciones en zeolitas sintéticas y naturales modificadas, donde diferentes átomos pueden sustituir isomórficamente al Si o al Al, o a los aluminofosfatos con estructura zeolítica.

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: $\text{T}_{(1)}, \text{T}_{(2)}, \dots$: elementos del esqueleto cristalino

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

Esta fórmula resulta más completa, respondiendo mejor a la actualidad científica.

Existen otras definiciones de zeolitas en base al empleo de parámetros específicos según se detalla a continuación: “Las zeolitas y los materiales semejantes a las zeolitas no se consideran una familia de sólidos cristalinos simplemente definible. Un criterio simple para distinguir zeolitas y materiales relacionados de los tectosilicatos densos, esta basada en el uso del parámetro **densidad estructural** (*framework density*) (FD), definido como el número de átomos (T) por 1000 \AA^3 ... De este modo, las estructuras tipo no dependen ni de la composición, ni de la distribución de los átomos T (Si, Al, P, Ga, Ge, B, Be, etc.), ni tampoco de las dimensiones de la celda o de la simetría...”

Hoy en día, el término zeolita engloba a un gran número de minerales naturales y especies sintéticas que presentan características comunes. Las definiciones más recientes reflejan las evidencias experimentales de estructuras cristalinas formadas por tetraedros donde no sólo aparecen átomos de Si y Al, sino también átomos de B, Be, Co, Ga, Ge, Fe, P y Zn. Hasta la fecha muchos de

los materiales tipo zeolita sintetizados en los laboratorios conteniendo especies químicas distintas al Si y Al tradicionales en la unidad estructural, se han descubierto en la naturaleza. Tales son los casos de los berilo-fosfatos "pahasapaita" y "weinebencita", los berilo-silicatos "chiavennite" y "tvedalita", o zinc-silicato "gaultita".

2.2- Clasificación

Una primera clasificación de las zeolitas puede establecerse a partir del número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se penetra al espacio intracristalino. Así, pueden clasificarse en zeolitas de poro extragrande ($\theta > 9 \text{ \AA}$), de poro grande ($6 \text{ \AA} < \theta < 9 \text{ \AA}$), de poro mediano ($5 \text{ \AA} < \theta < 6 \text{ \AA}$), y de poro pequeño ($3 \text{ \AA} < \theta < 5 \text{ \AA}$), dependiendo de que el acceso al interior de los mismos se realice a través de anillos de 18, 12, 10 u 8 átomos de oxígeno (Tabla 2.2.1, *Csicsery, 1984*).

Tabla 2.2.1: clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros

Zeolita	Átomos de O en la abertura	Diámetro de poro θ (Å)	Ejemplos
Poros extra grande	≥ 14	$\theta > 9 \text{ \AA}$	AlPO ₄ -8; VPI-5
Poros grande	12	($6 \text{ \AA} < \theta < 9 \text{ \AA}$)	Y; β ; Ω ; mordenita
Poros mediano	10	$5 \text{ \AA} < \theta < 6 \text{ \AA}$	ZSM-5; ZSM-11
Poros pequeño	8	$3 \text{ \AA} < \theta < 5 \text{ \AA}$	Heroinita; A; SAPO-34

En la tabla 2.2.2 se pueden observar las características generales de las zeolitas, las que dependen esencialmente de la estructura y de la composición química de los sólidos (*Whyte, 1982*).

Tabla 2.2.2: características generales de las zeolitas

Diámetro de poro	2 a 12 Å
Diámetro de cavidades	6 a 12 Å
Superficie interna	Varios cientos de m ² /g
Capacidad de intercambio catiónico	0 a 650 meq/ 100 g
Capacidad de adsorción	< 0.35 cm ³ /g
Estabilidad térmica	Desde 200°C hasta más de 1000°C

2.3- Estructura

El bloque de estructura primaria de las zeolitas, es un tetraedro, de hibridación sp^3 , de átomos de Si^{4+} ó Al^{3+} , coordinados a cuatro átomos de oxígeno. En la estructura condensada, cada uno de estos átomos de oxígenos está compartido por dos tetraedros, formando una estructura continua tridimensional.

La sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} , define las cargas negativas de la estructura, la cual es compensada por cationes mono y divalentes (de bajo potencial iónico), generalmente hidratados o asociados a moléculas de agua que se localizan en los canales y cavidades. Las propiedades de estos cationes (particularmente la relación carga/radio) determina que sean fácilmente sustituidos, y en última instancia definen la capacidad de intercambio catiónico de la muestra.

La relación Si/Al para las zeolitas varía entre 1 y 6. El límite inferior, está dado por las reglas de Löwenstein, en la cual un tetraedro de Al no puede estar unido a otro tetraedro de Al. El límite superior está dado por las zeolitas naturales (Clinoptilolita (CLI), Mordenita (MOR) y Ferrierita (FER)) que se encuentran entre 4 y 6 de acuerdo con la abundancia relativa del Si en la naturaleza (Gottardi, 1988).

Se podría estimar la distribución de Si/Al por la distancia entre el centro del tetraedro y el átomo de oxígeno (T-O). Por consiguiente, en una estructura ordenada, sería posible distinguir dos grupos de distancias T-O: alrededor de 0.162 nm para los tetraedros de Si y 0.174 nm para los tetraedros de Al. Sin embargo, se ha encontrado que las distancias son intermedias, por ejemplo en *phillipsita* es de 0.165 nm para todos los tetraedros. Esto es causado por un desorden casi total en la distribución de los átomos Al y Si. Es de destacar que existen zeolitas dentro de una misma familia en las que se presentan estructuras tanto ordenadas como desordenadas. Las estructuras ordenadas se observan en dos casos: a) cuando la relación Si/Al es muy baja, debido a las reglas de Löwenstein y b) en zeolitas predominantemente cálcicas (Gottardi, 1988). Las estructuras desordenadas son características de relaciones Si/Al altas y la presencia de cationes monovalentes. Puede citarse, en ese contexto que las estructuras refinadas de heulandita (HEU) y CLI muestran que la

fracción de Al en uno de los sitios varia en un amplio rango. Asimismo los cristales de analcima, de hábito cúbico suelen mostrar anisotropía mediante estudios microscópicos. Otro ejemplo que puede mencionarse es el caso de la chabazita de simetría trigonal según la determinación estructural mediante DRX. El desorden estructural a nivel microscópico, muestra dominios biaxiales que pueden ser explicados por el orden en la distribución Si/Al, revelando una simetría triclinica. La definición de una u otra estructura cristalina es altamente dependiente de la velocidad de crecimiento del cristal: cuando la velocidad de crecimiento del cristal es alta, la estructura de la chabazita es trigonal en tanto que si la velocidad de crecimiento es baja, la estructura es triclinica.

La característica más importante de las zeolitas y la que define sus propiedades específicas, es la presencia de huecos y canales en su estructura, que son de gran importancia para su aplicación en sorción y catálisis.

La transferencia de materia entre el espacio intracristalino de los canales y cavidades y el medio que rodea a la zeolita, está limitada por el diámetro de los poros de la misma ya que sólo podrán ingresar o salir del espacio intracristalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra (*Chen, 1986; Ruiz-Serrano, 2010*).

2.4- Clasificación Estructural de las Zeolitas

Las propiedades de las zeolitas como materiales de aplicación quedan definidas no sólo por su composición química, sino también por su estructura cristalina. Resulta importante recordar que de forma general, *“una estructura cristalina se define como el arreglo espacial de los átomos en la celda unitaria y su relación entre ellos”*, es decir las distancias y los ángulos interatómicos.

Clasificar desde el punto de vista cristalográfico a las zeolitas, ha sido una tarea en la que se ha trabajado desde hace muchas décadas. La primera clasificación de las zeolitas atendiendo a su estructura cristalina fue introducida 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 si.

- Estructura fibrosa con enlaces débiles entre las cadenas.

Esta clasificación no tuvo mucho éxito, pues el hábito cristalino de una zeolita no necesariamente se corresponde con su estructura interna. El ejemplo clásico es la erionita que presenta un hábito de fibras aunque su estructura cristalina es tridimensional.

Si bien 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 (TO_4), esta distribución es insuficiente para describir los diferentes tipos estructurales. A pesar de las pequeñas diferencias de energías libres entre los diversos aluminosilicatos susceptibles de formarse, las diversas zeolitas son obtenidas de manera reproducible y con purezas cercanas al 100%. Ello hace difícil concebir la construcción de una estructura espacial continúa, sumamente compleja a través de una simple combinación de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 . La formación de las mismas puede visualizarse más fácilmente a través de la existencia, en el gel de síntesis, de unidades estructurales comunes denominadas "unidades secundarias de construcción" (SBU) originadas por la unión de tetraedros.

La combinación sencilla de estas unidades finitas, conducirá a las diferentes estructuras cristalinas de las zeolitas.

Apoyándose en estudios cristalográficos, originalmente se propuso una clasificación estructural de las zeolitas (Tabla 2.4.1) basada en la existencia de 8 unidades secundarias de construcción.

Posteriormente, y como producto de la elucidación de estructuras de nuevas zeolitas, se amplió el número de unidades secundarias de construcción, pudiendo presentar hasta 16 átomos T. Se derivan asumiendo que la estructura total de la zeolita se obtiene a partir de un solo tipo de SBU. Estas unidades son no quirales y las celdas unitarias deben contener un número entero de ellas. En algunos pocos casos se encuentran combinaciones de unidades secundarias de construcción.

Tabla 2.4.1: Clasificación estructural de las zeolitas según Meier (1968).

ZEOLITA	TO ₄	Si/Al	ZEOLITA	TO ₄	Si/Al	ZEOLITA	TO ₄	Si/Al
Grupo de la Filipsita			Grupo de la Mordenita			Grupo de la Faujasita		
Li-ABW	8		Bikitaita	9		Linde	24	
Filipsita	16		Deschiaridita	24		Rho	46	
Harmotoma	16		Epistilbita	24		ZK5	96	
Gismondita	16		Ferrierita	36	4-7	Faujasita	192	1-3
Na-P	16		Mordenita	48		Paulingita	672	
Amicita	16	1-3	ZSM-5	96	<20	Linde N	768	
Garronita	16		ZSM-11	96				
Yugawaralita	16							
Merlinoita	32							
Grupo de la Analcita			Grupo de la Chabazita			Grupo de la Heulandita		
Analcita	48		Sodalita	12		Brewsterita	16	
Leucita	48	1-3	Cancrinita	12		Heulandita	36	2.5-
Wairakita	48		Ofretita	18		Clinoptilolita	36	5.0
Pallucita	48		Losod	24	2.5-	Stilbita	72	
A	192		Gmelinita	36	4.0	Stellerita	72	
			Liotita	36		Barretita	72	
			Chabazita	36				
Grupo de la Natrolita			Mazzita	36		Grupo de la Laumonita		
Edingtonita	10		Heroinita	36		Laumonita	24	1-2
Gonnardita	20		Aghanita	48				
Thomsonita	40	1-2	Levynita	54				
Natrolita	40							
Scolecita	40							
Mesolita	120							

Ref.: Si/Al: Rango de la relación Si/Al en el grupo Estructural; TO₄: Número de tetraedros por celda unitaria.

A partir de estas SBU se propuso una clasificación estructural en la que cada grupo o familia viene caracterizado por una SBU particular. Así, se tiene el grupo de la mordenita, al cual pertenecen entre otras, la mordenita, la ZSM-5, la ZSM-11 y la ferrierita; el grupo de la chabazita que contiene a la ofretita, la erionita, la chabazita, etc.

En 1992 la clasificación de las zeolitas atendiendo a las SBU fue desestimada, siendo entonces aceptada por la Comisión de Estructuras de la IZA, una nueva forma de clasificación. Así, las zeolitas y materiales semejantes se clasifican 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.

Las estructuras aparecen en el Atlas ordenadas alfabéticamente en base a las 3 letras que derivan del nombre de la especie. El Atlas también incluye el nombre completo de las zeolitas, su máxima simetría topológica, los tetraedros topológicamente diferentes (átomos T), el número de tetraedros por celda unitaria y la simetría puntual.

Entre los parámetros que definen la estructura de una zeolita pueden citarse:

- **Densidad estructural (framework density, FD)**, definida precedentemente como número de átomos T por 1000 Å³. La FD esta directamente relacionada con el volumen de poros, pero no refleja la apertura o dimensiones de los poros. El intervalo de valores de FD para las zeolitas parte de 12,5 para estructuras totalmente cerradas, hasta valores alrededor de 20,5 para grandes volúmenes de poro.
- **Lazo de configuración de átomos T**, que muestra el número de anillos de 3 o 4 miembros ligados a un átomo T. De importancia para espectroscopistas, también es utilizada en la clasificación del material.
- **Secuencia de coordinación (CS) y densidad topológica (TD)**, La CS permite obtener información de cómo los átomos T se conectan con los átomos T vecinos, y estos con los siguientes y así sucesivamente. Esta secuencia de configuración combinada con los lazos de configuración correspondiente, permiten definir la topología del esqueleto. CS es una función periódica y puede ser descrita por un conjunto de ecuaciones p cuadráticas del tipo.

$$N_k = a_i k^2 + b_i k + c_i$$

donde $k = l + np$, con $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ e $l = 1, 2, 3, \dots, p$

De esta forma, la densidad topológica (TD) se define como el valor medio de a_i , dividido por la dimensionalidad de la topología de valor 3 para las zeolitas.

$$TD = \langle a_i \rangle / 3 = (1/3P) \times \sum a_i$$

La correlación entre la densidad topológica TD y la densidad estructural FD es 0.82.

Los datos reportados en la literatura, por ejemplo para tamaño de poro, son datos "ideales". Por lo tanto existe una diferencia significativa en los resultados experimentales y los datos basados en esas estructuras "ideales". La presencia de otras sustancias dentro de los canales, pueden ser una causa de las diferencias observadas, por ejemplo algunas MORs sintetizadas, presentan especies oxídicas de aluminio en sus canales (*Sand, 1968*).

Bajo condiciones ordinarias, los canales y cavidades de las zeolitas están ocupados por cationes y moléculas de agua. La fácil remoción del agua y el intercambio iónico darían la impresión de un desorden en la localización de estas especies en la estructura. Sin embargo, determinaciones precisas de la estructura zeolítica, muestran que la mayoría de las moléculas de agua y los cationes intercambiables ocupan sitios definidos en la red estructural (*García-Basabe, 2012*). En general los cationes coordinan a moléculas de agua y/o átomos de oxígeno. Las distancias catión- oxígeno y catión- agua cubren un amplio rango y dependen principalmente de tamaño del catión (particularmente la relación carga/radio). Los iones magnesio están coordinados solamente por moléculas de agua, mientras que los iones potasio y bario están rodeados preferentemente por átomos de oxígeno de la estructura covalente. La coordinación del entorno de los iones calcio y sodio depende fuertemente de la geometría de la cavidad (*Gellens, 1982*).

Los **Canales**, se caracterizan en el Atlas atendiendo a:

- Dirección de los mismos relativa a los ejes de la estructura tipo.
- Número de átomos T y O (oxígeno) que forman el anillo y controlan la difusión.
- Diámetro cristalográfico libre de los canales (en Å).

Otros aspectos que definen las características estructurales:

1. Con asteriscos se indica si el sistema es de uno, dos o tres dimensiones.
2. Entre corchetes [] se apunta la dirección paralela del sistema de canales al plano cristalográfico.
3. Si los canales están interconectados se simboliza por (<-->), mientras que el símbolo (|) indica que no hay acceso entre los canales.

Para establecer la identidad del material, en el Atlas se señalan las especies "isotípicas" u "homeotípicas", así como las referencias bibliográficas, y los grupos espaciales de la estructura refinada. En la Tabla 2.4.2, se presentan los materiales microporosos tipo zeolitas reportados por el Atlas.

Tabla 2.4.2: Materiales microporosos reportados por el atlas de estructuras tipo zeolitas.

Silicatos			Silicatos y fosfatos	Fosfatos
AFG	LOV	RSN	ABW	AEI
*BEA	LTL	RTE	AFI	AEL
BIK	LTN	RTH	ANA	AET
BOG	MAZ	RUT	AST	AFO
BRE	MEI	SGT	BPH	AFR
CAS	MEL	STI	CAN	AFS
-CHI	MEP	THO	CHA	AFT
CON	MER	TON	ERI	AFX
DAC	MFI	VET	FAU	AFY
DDR	MFS	VNI	GIS	AHT
DOH	MON	VSV	LAU	APC
EAB	MOR	WEI	LEV	APD
EDI	MTN	-WEN	LOS	ATN
EMT	MTT		LTA	ATO
EPI	MTW		RHO	ATS
EUO	NAT		SOD	ATT
FER	NES			ATV
GME	NON			AWW
GOO	OFF			-CLO
HEU	-PAR			DFO
JBW	PAU			VFI
KFI	PHI			WEI
LIO	-RON			ZON

En lo que respecta a algunas de las propiedades típicas de las zeolitas, el esqueleto covalente así como la presencia de cationes y agua definen el comportamiento del mineral. A temperatura ambiente y bajo condiciones normales de humedad, los tres componentes de la estructura de las zeolitas se encuentran en equilibrio. Por calentamiento o evacuación, el agua es removida de la estructura, proceso que conduce a otro estado de equilibrio bajo las nuevas condiciones. Sin embargo, la deshidratación de las zeolitas es un proceso complejo.

Se pueden encontrar ciertas regularidades en su comportamiento térmico que se indican a continuación:

- Las zeolitas mesoporosas tienen un claro efecto endotérmico a baja temperatura a diferencia de las microporosas caracterizadas por la presencia de señales nítidas a alta temperatura. Si la estructura tiene más de un sistema de canales o cavidades, las condiciones de deshidratación dependen del tamaño del canal.
- Cuando se incrementa el radio del catión intercambiable, la señal endotérmica, se desplaza hacia menores temperaturas. Esto puede ser asociado al potencial iónico de la especie que favorece la hidratación y deshidratación de la misma.
- Zeolitas de alta sílice (MOR, CLI, FER, etc.) tienen curvas DTA similares, y en general, presentan un efecto endotérmico a baja temperatura (140- 200 °C), de acuerdo a la notación expuesta en la tabla 2.4.1.
- Cambios en la geometría de los canales (por ejemplo la aparición de una fase metaestable) se traducen a curvas de deshidratación de mayor complejidad.

Por otra parte, estudios de DRX muestran que la estructura de las zeolitas puede ser deformada por deshidratación dependiendo de la temperatura. Según el comportamiento por efecto de la temperatura, pueden ser divididas en dos grupos:

1. Zeolitas que apenas cambian por deshidratación: la dimensión de los canales en la forma hidratada y deshidratada es casi la misma. Los minerales preservan la capacidad de rehidratarse después del calentamiento a altas temperaturas (700-1000 °C). En este grupo está incluida la CLI.
2. Zeolitas que experimentan un considerable cambio en la estructura por deshidratación. Como consecuencia de este proceso, se transforman en una metafase de menor estabilidad. Por ejemplo, el tratamiento térmico a 100-120 °C de la heulandita (HEU) lleva a la formación de la llamada metaheulandita. Los parámetros de celda disminuyen constantemente con el aumento de la temperatura.

2.5- Estructura de la CLI

Dado que este trabajo de tesis ha sido realizado con la especie CLI, pareció interesante detallar los aspectos relativos a su estructura cristalina.

La CLI es una de las zeolitas de mayor abundancia en la naturaleza, y sus propiedades únicas así como sus diversas aplicaciones han sido objeto de un gran número de investigaciones (*Rožić, 2008; Erdoğan, 2011*).

El primer ejemplo de CLI fue mencionado por Pirson en 1890, pero fue incorrectamente descrita como MOR, en base a su composición química. Durante muchos años se la consideró una HEU de alta sílice ya que poseen estructuras semejantes, casi exactas; solo difieren en dos átomos de Al en la estructura cristalina (HEU: $(\text{Na,K})\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72})\cdot 24\text{H}_2\text{O}$; CLI: $(\text{Na,K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})\cdot 20\text{H}_2\text{O}$). Estructuralmente son iguales, pero la sola presencia de dos Al más o menos produce serias diferencias en la distribución de los cationes extra-estructurales y consecuentemente en sus propiedades físicas y químicas.

Recién en 1960, la CLI fue redefinida como una especie mineral, en base a su composición química, a sus propiedades ópticas, DRX y propiedades térmicas a partir del estudio de una muestra de origen volcánico (*Mumpton 1960*).

La presencia dominante de cationes intercambiables monovalentes (alcalinos) respecto a los divalentes (alcalinos-terreos), le confieren mayor estabilidad estructural. Numerosos tratamientos estadísticos de análisis químicos publicados (*Alieti, 1972; Boles, 1972; Alberti, 1985*) han revelado claras correlaciones. Como regla, los miembros con bajo contenido de sílice son ricos en calcio y a veces en bario y estroncio, mientras que los miembros con alto contenido de sílice son ricos en potasio, sodio y magnesio. De los cationes de metales alcalinos, el sodio es característico de HEU y el potasio de CLI, sin embargo existen CLIs que ocurren en la naturaleza con muy altos contenidos de sodio. En la familia de la HEU, se han identificado cuatro variedades: HEU, HEU alta-sílice, CLI baja-sílice y CLI alta-sílice. Estas dos últimas se denominan Ca-CLI y CLI, respectivamente (*Minato, 1971, Cortés Martínez, 2007*).

La tabla 2.5.1 muestra la nomenclatura y propiedades de las cuatro especies citadas.

Las especies HEU y CLI son claramente diferenciadas por su comportamiento térmico. Estudios de formas naturales e intercambiadas muestran que la señal de mayor intensidad en DTA, varía con la temperatura y depende tanto del carácter del catión intercambiable como de la relación Si/Al (*Filizova, 1975*). El agua es removida de la HEU en dos etapas con señales a 210 y 340 °C, como se observa en la tabla 2.5.1.

La estabilidad térmica de las especies CLI y HEU depende del contenido de Ca en la red. Así, la temperatura de descomposición de las muestras está directamente asociada a su composición. La HEU, a diferencia de la CLI, comienza a manifestar cambios estructurales por efectos térmicos a partir de los 160°, en tanto que por tratamiento a 350° durante 12 horas pierde su cristalinidad (*Mumpton, 1960*). Sin embargo las formas ricas en potasio y rubidio son estables hasta los 800° C.

La CLI es estable hasta los 750-800° C, pero las formas ricas en calcio se descomponen aproximadamente a los 550- 600° C (*Filizova, 1975*).

Tabla 2.5.1: Nomenclatura y propiedades de las variedades de HEU y CLI (Tsitsishvili, 1992)

	HEULANDITA	HEU- alta sílice	CLI	Ca-clinoptilolita
Si/ Al	2.7- 3.5	3.5- 4.0	4.5-5.5	4.0-4.5
Ca:Na:K	Ca>>Na>K	Ca>Na≥K	Ca<Na><K	Ca>Na≤K
Descomposición (°C)	350	400	750	450-550
Efecto endotérmico (DTA)	210 y 340 °C		160 °C	

En la serie estructural CLI-HEU es posible la presencia de una CLI rica en Ca, cuyo comportamiento térmico queda condicionado por la proporción del divalente (*Tsitsishvili, 1992*).

La CLI cristaliza en el sistema monoclinico con parámetros de celda:

$$a= 17,62 \text{ \AA}, b= 17,91 \text{ \AA}, c=7,39 \text{ \AA}, \beta= 116^{\circ}16' \text{ (Meier, 1996)}$$

La estructura de la CLI consiste en un sistema de dos dimensiones, con tres tipos de canales: dos paralelos, A y B de 10 y 8 miembros respectivamente

(plano [001]), perpendiculares a un canal C de 8 miembros (plano [100]) con tamaños de 4,4 x 7,2 Å, 4,1 x 4,7 Å y 4,0 x 5,5 Å, respectivamente (Arcoya, 1996).

La información que ofrece el Atlas sobre esta zeolita es:

FD: 17.0 T/ 1000 Å³

Canales: [100] **8** 2.6 x 4.7* <--> {[001] **10** 3.0 x 7.6* + **8** 3.3 x 4.6*}, variables debido a la considerable flexibilidad de la estructura.

En la figura 2.5.1 se muestra la estructura de la CLI, en donde se incluyen los sitios catiónicos (Koyama, 1977).

A continuación se indica la posición de los cationes en la estructura:

- M(1), localizado en el canal A, coordina con 2 átomos de oxígeno de la estructura y 5 moléculas de agua. Una de esas moléculas puede no estar directamente asociada al sitio M(1), mostrando una coordinación pseudo-octaédrica. Este sitio es ocupado por Ca²⁺ y preferentemente por Na⁺.
- M(2), situado en el canal B, coordina con 3 átomos de oxígeno de la estructura y 5 moléculas de agua. Es ocupado por Na⁺ y preferentemente por Ca⁺²
- M(3), se encuentra en el canal C, coordina con 6 átomos de oxígeno de la estructura y 3 moléculas de agua, este sitio es ocupado por átomos de K⁺ y probablemente por Ba⁺². Como esta posición está muy próxima al sitio M(1) no es posible que ambos sitios estén ocupados simultáneamente.
- M(4), esta localizado en el canal A junto con el sitio M(1), pero con un centro de inversión. Tiene una coordinación octaédrica asociado a 6 moléculas de agua. Es una posición que en general está poco ocupada, y cuando lo está, la ocupa el Mg⁺².

Como es de esperar de acuerdo a las posibilidades de isomorfismo, los sitios M(1) y M(2) albergan a los iones di y monovalentes de similares características.

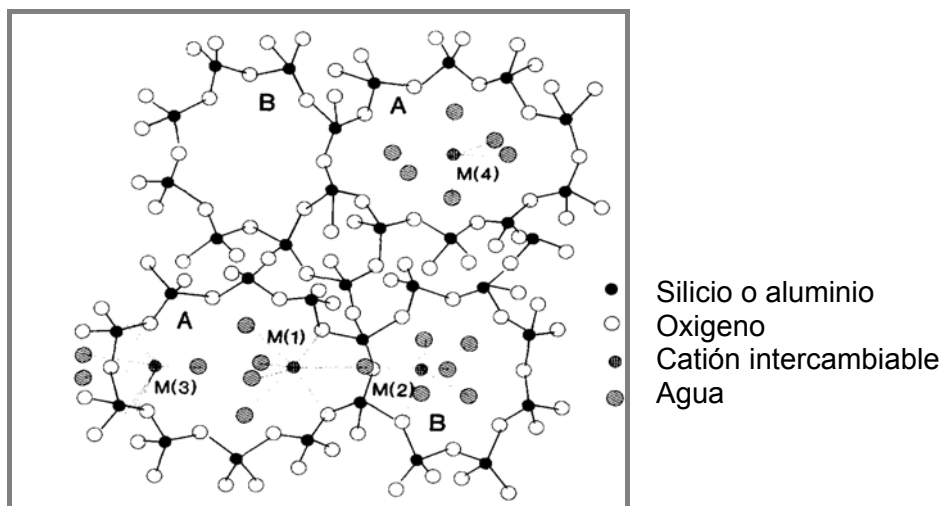


Figura 2.5.1: Representación estructural de la CLI con una distribución tetraédrica generadora de canales en la que se indican las cuatro posiciones catiónicas

2.6- Bibliografía

- ❖ **Alberti A., Brigatti M, 1985.** Am. Miner., 70, 805
- ❖ **Alieti A., 1972.** Am. Miner., 57, 1448
- ❖ **Arcoya, A., Gonzalez, J.A., Llabre, G., Travieso, N. y Seoane, X.L., 1996.** Role of the countercations on the molecular sieve propertis of a clinoptilolite, Microporous Materials, 7, 1.
- ❖ **Boles J.R., 1972.** Am. Miner., 57, 1463
- ❖ **Chen N. Y., Garwood W. E., 1986.** Catal. Rev. Sci. Eng. 28 (2-3) 185.
- ❖ **Cortés Martínez R., Martínez Miranda V, Solache Ríos M.J., 2007.** Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol, Tesis doctoral, Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ingeniería.
- ❖ **Csicsery S. M., 1984.** Zeolites, 4, 202.
- ❖ **Erdoğan B. C., Ülkü S., 2011.** Ammonium sorption by Gördes clinoptilolite rich mineral specimen, Applied Clay Science, Vol. 54 Issue 3/4, p217.

- ❖ **Filizova** L., Kirov G.N., Balko V.M., **1975**. Bulg. Acad. Sci. Ser. Geochem. Miner. Petr., 2, 32.
- ❖ **Garcia-Basabe** Y., Ruiz-Salvador A. R., Maurin G., de Menorval L., Rodriguez-Iznaga I., Gomez A., **2012**. Location of extra-framework Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} cations in natural and dealuminated clinoptilolite, Microporous and Mesoporous Materials, 155, 233.
- ❖ **Gellens** L.R., Prise G.D., Smith J.V., **1982**. Min. Mag., 45, 157.
- ❖ **Giannetto Pace** G., Montes Rendón A., Rodriguez Fuentes G., **2000**. ZEOLITAS Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales, Innovación Tecnológica (eds).
- ❖ **Gottardi** G.; Alberti A., **1988**. Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, D. Kalló and S Sherry (eds), 223.
- ❖ **Koyama**, K., and Takéuchi, Y., **1977**. Clinoptilolite: The distribution of potassium atoms and its role in thermal stability Zeitschrift für Kristallographie, 145, 216.
- ❖ **Meier** W. M., Olson D. H., Baerlocher Ch., **1996**. Atlas of Zeolites Structure Types, Fourth Revised Edition, Elsevier Sc. Pub., Amsterdam.
- ❖ **Minato** H., Utada M., **1971**. Adv. Chem. Ser., 101, 311.
- ❖ **Mumpton** F.A., **1960**. Am. Miner., 45, 351.
- ❖ **Rožić** M., Ivanec Šipušić Đ., Sekovanić L., Miljanić S., Čurković L., Hrenović J., **2008**. Sorption phenomena of modification of clinoptilolite tuffs by surfactant cations, Journal of Colloid And Interface Science 331(2), 295.
- ❖ **Ruiz-Serrano** D., Flores-Acosta M., Conde-Barajas E., Ramírez-Rosales D., Yáñez-Limón J. M., Ramírez-Bon R., **2010**. Study by XPS of different conditioning processes to improve the cation exchange in clinoptilolite, Journal of Molecular Structure 980(1), 149
- ❖ **Sand** L. B, **1968**. Molecular Sieves (Soc. Chem. Ind., Londres, 71.

- ❖ **Smith, J.V., 1976.** Zeolite Chemistry and Catalysis, J.A.Rabo (ed), Am. Chem. Soc. Monogr., 171, 1.
- ❖ **Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T. G., Kirov G.N., Filizova L.D., 1992.** Natural Zeolites, Ellis Horwood, England.
- ❖ **Vezzalini G., 1997.** Abstract Book of 4th Euroworkshop on Natural Zeolites: Occurrence, Properties and Uses y 5th Int. Conf. Natural Zeolites, FEZA, Ischia, Italia, 63.
- ❖ **Whyte T.E., Dalla Beta R. A., 1982.** Catal. Rev. Sci. Eng., 24 (1) 567.

3- Geología y Área de Muestreo

A continuación se realiza la descripción del área de muestreo ubicada en la provincia de La Rioja, teniendo en cuenta la posición geográfica y las características geológicas de la misma. En esta región, los bolsones intermontanos están comprendidos dentro de los límites de las Sierras Pampeanas, e incluyen entre sus depósitos preservados, los remanentes de cuencas sedimentarias de distinto origen y edades, principalmente rocas neopaleozoicas, mesozoicas y terciarias.

Los bolsones se caracterizan por estar insertos sobre la placa continental (Sudamericana), la cual se encuentra sometida a fuerzas compresivas fruto de subducción de la placa oceánica (Nazca) en una relación de bajo ángulo.

Esta configuración geotectónica terciaria-actual es la responsable de la deformación andina que implantó el presente estilo estructural de piel gruesa en el ámbito de las Sierras Pampeanas. Se trata de bloques de basamento ascendido, limitados por fracturas que son el resultado de la reactivación terciaria de fallas profundas preexistentes. Esta estructuración afecta y enmascara, todos los efectos tectosedimentarios previos que quedan parcialmente preservados en las depresiones, denominadas bolsones.

El principal efecto de la orogenia Andina, es la generación de cuencas de antepais generadas por carga tectónica, rellenas con sedimentos continentales, que se superponen a cuencas sedimentarias previas de origen extensional, los bolsones preservan características estructurales extensionales heredadas del paleozoico- mesozoico y compresionales de los procesos andinos cenozoicos.

La deformación andina compresiva favorece la reutilización de megafracturas regionales antiguas (como componente oblicua) como por ejemplo las fracturas concentradas a lo largo del lineamiento del Valle Fértil y Tucumán (*Rosello, 2005*). El lineamiento del Valle Fértil- Desaguadero se dispone con rumbo N,NO- S, SE a lo largo de unos 700 km y está relacionado con la geometría del Bolson Pagancillo. Se lo reconoce tanto en afloramientos como en subsuelo, se evidencia por el alineamiento de numerosos anticlinales, generalmente escalonados, que exhiben en los núcleos sedimentitas neopaleozoicas hacia el norte, o basamento cristalino hacia el sur.

La cuenca paleozoica superior continental presenta episodios sedimentarios que la colmataron conocidos como, Piso I y Piso II de los “Estratos de Paganzo” propuestos por Bondenbender en 1911, los mismos están asociados con las Fm. Guandacol y Fm. Tupe el primero y Fm. Patquia para el segundo.

El grupo Paganzo está constituido por unidades mutuamente concordantes - tanto lateral como verticalmente- y mutuamente traslapantes.

Las correlaciones aceptadas entre las unidades basales del Grupo Paganzo con otras de la adyacente cuenca Río Blanco indican que los movimientos subsidentes con los que comenzó el depósito de la Fm. Guandacol son los correspondientes a la fase intercarbónica. Estos movimientos de hundimiento generalizado persistieron hasta el carbónico tardío o pérmico temprano, dando lugar a los procesos de transgresión y de mutuos traslapos entre las formaciones mencionadas, cuyas relaciones estratigráficas son de continuidad sedimentaria.

La Fm. Tupe es de origen fluvial con episodios lacustres y palustres, mientras la Fm. Patquia revela origen fluvial pero bajo un régimen climático cálido, árido y oxidante (*Fernández-Seveso, 2001*).

En la cuenca se registraron algunos episodios volcánicos principalmente durante el inicio del depósito de la Fm. Patquia (*Bondenbender, 1912*). Las vulcanitas consisten tanto en coladas basálticas olivínicas alcalinas como en aglomerados volcánicos y tobas.

Desde el punto de vista genético, luego de varios eventos diastróficos (orogénias previas, la última un régimen compresional), se implantó en la región Oeste de Gondwana un intenso proceso extensional con reactivación de algunas fallas paleozoicas, que llevó a la formación de las cuencas sedimentarias triásicas.

Se desarrollaron dos brazos, el que nos interesa, la prolongación oriental, coincide con los depocentros de San Luis, Marayes e Ischigualasto (Bolson de Pagancillo). El hemigraben, caracterizado por el desarrollo de una geometría asimétrica en sentido transversal al eje mayor, de Ischigualasto-Villa Unión, constituye un depocentro angosto pero elongado en sentido N,NO-S,SE y se

localiza inmediatamente al Este de la megafractura del Valle Fértil. En la cuenca hay una primera etapa de sedimentación asociada a un sistema de fracturación previa (Famatina- Tarjados- Paganzo) mientras que posteriormente se produce la activación de la falla principal del Valle Fértil.

Durante el Eotriásico o Mesotriásico se genera este depocentro, luego del apogeo de la actividad volcánica relacionada al evento conocido como Grupo Choiyoi (*Bellosi, 2001*). Estas efusiones están relacionadas a bordes de cuencas donde se verificaron traslapos de la Fm. Patquia sobre el basamento, esto es, comarcas tectónicamente inestables.

Sin embargo, este vulcanismo intercalado en el Piso II de los "Estratos de Paganzo" es independiente del vulcanismo triásico y de otro posterior de edad cretácica, ocurridos en la misma región.

En Paganzo, los estratos calchaqueños yacen sobre las areniscas coloradas de la Fm. Patquia y están constituidos por sedimentos arcillosos con un horizonte inferior agrisado calcáreo, con capitas de caliza (*Salfitty, 1984*).

El sector bajo estudio se encuentra en el departamento Independencia, a 8 km de la localidad de Paganzo, sobre el km 27 de la ruta provincial N° 26 que une Patquia y Villa Unión en la Provincia de La Rioja, allí, se localiza un yacimiento de materiales piroclásticos que son objeto de aprovechamiento.

El área donde se emplaza el depósito de donde fueron extraídas las muestras es suave y con escasas lomadas. La litología aflorante corresponde a los Estratos Calchaqueños, que contienen además de bancos de tobas o areniscas tobáceas, areniscas rojas, arcillas y limos (*Schalamuk, 1983*).

Estas acumulaciones sedimentarias continentales corresponden al extremo austral de la cuenca de Pagancillo. La secuencia clástica del área estudiada se encuentra dominada por limonitas arcillosas algo calcáreas, de colores pardo y castaño grisáceo claro en bancos tubulares dispuestos en una estructura homoclinal con un rumbo general N,NO-S,SE e inclinaciones entre 60 y 70° al Este.

Intercalados en la sucesión sedimentaria se observan niveles piroclásticos constituidos por tobas de caída finas a chonitas, algo retrabajadas, de colores blanquecinos y espesores oscilantes entre unos pocos centímetros y máximos de 1 m que son los portadores del material zeolítico que va a ser estudiado.

En general, el material se presenta en agregados de color blanco a verdoso claro (áspero al tacto) y bien litificado, mostrando una baja proporción de cristales y litoclastos. Estudios petrográficos realizados sobre las muestras analizadas químicamente han confirmado las investigaciones llevadas a cabo por *Alvarez y Hernandez (1975)* que indican que los niveles piroclásticos están constituidos generalmente por un 80% de vidrio de coloración castaña a incolora y un 20% de fragmentos cristalinos que permiten clasificar a las rocas como tobas vitrocristalinas.

El material zeolítico microcristalino y criptocristalino es variable, en algunos sectores la presencia de fase vítrea es más destacable, indicando variaciones locales tanto en la composición del precursor volcánico como en el proceso de su alteración.

3.1- Selección del Mineral a estudiar

El trabajo de campo se realizó en la región de la provincia de La Rioja descripta anteriormente, en el partido de Independencia, en la zona de Pagancillo (coordenadas primera labor $x=3.383.042$ $y=6.658.265$ $z=798m$; coordenadas segunda labor $x=3.383.003$ $y=6.658.283$ $z=791m$), conjuntamente con integrantes del Instituto INREMI-CIC UNLP, a fin de obtener el material zeolítico, empleado en este trabajo de tesis.

Las figuras 3.1.1, 3.1.2, y 3.1.3 muestran los perfiles geológicos del área, en sentido NO-SE, O-E y NE-SO respectivamente.

A partir del análisis de los perfiles se optó por tomar las muestras siguiendo el perfil NE-SO. En la tabla 3.1.1, se presenta el perfil de Paganzo con rumbo Norte 245 (NE- SO).

El trabajo de campo consistió en la realización de tres labores. En la primera labor se tomaron dos muestras las que fueron denominadas 3976a , tomada a 30 cm de la superficie y 3977a , tomada a 1 metro de profundidad. La segunda labor se realizó a 7 km de distancia de la primera y las muestras fueron denominadas 3976b, tomada a 30 cm de la superficie y 3977b , tomada a 1 metro de profundidad, y la tercer labor se realizó en un punto equidistante entre las labores primera y segunda, la muestra se denominó 3978 y fue

tomada a 1,50 metros de profundidad. En el diagrama 3.1.1, se pueden observar las labores realizadas a modo de esquema.

Tabla 3.1.1: perfil de Paganzo rumbo N 245° (NE-SO)

Profundidad	Características del depósito
0,00-4,40	Limolita arcillosa tobácea gris verdoso claro, con tendencia a laminación milimétrica, con intercalación tobácea blanquecino grisácea de 10 cm (entre 1,95 y 2,05 m). Vertical. Rumbo N350
4,40-4,55	Contacto transicional, toba gris blanquecina algo limolítica, mediana. Vertical. Rumbo N350. Por sectores macizo y en otros tenue laminación.
4,55-12,75	Limolita arcillosa tobácea castaño grisáceo claro. Vertical.
12,75-13,25	Limolita arcillosa tobácea gris blanquecino con tinte verdoso. Rumbo N350
13,25-22,45	Limolita arcillosa castaño claro a algo verdosa, similar al perfil 4,55-12,25m
22,45-23,10	Toba chonítica blanquecina, finamente laminada. Inclinación 80° NE. Rumbo N350 con niveles concrecionales de óxidos de hierro.
23,10-28,00	Secuencia limolítica-arcillosa calcarea, hacia la parte cuspidal mas blanquecina, en este punto se torna mas tobácea. Continúan el mismo rumbo e inclinación.
28,00-32,50	Cubierto
32,50-37,30	limolitas castañas grisáceas con tinte verdoso, inclinación 65° NE.
37,30-40,80	Cubierto
40,80-47,30	Secuencia limolítica castaño grisácea con tinte verdoso.
47,30-47,60	Secuencia pasando a tobácea, inclinación 72° NE similar al perfil 4,40-4,55m.
47,60-62,50	Secuencia limolítica arcillosa castaño grisáceas claras, inclinación 70° NE. A los 49,10m, o sea a 20 cm del perfil se encuentra un nivel tobáceo intercalado.
62,50-111,0	Cubierta con algunas intercalaciones de limolitas arcillosas grices.
111,0-112,5	Limolita castaño rosada clara.
Aquí cambia el rumbo del perfil a E-O	
112,5-113,8	Toba gris blanquecina con tinte verdoso. Inclinación 62°.
113,8-114,9	Intercalación limolita arcillosa calcarea, castaño rojizo claro (rosada).
114,9-115,7	Nivel tobáceo gris blanquecino con tinte verdoso.
115,7-117,7	Limolita arcillosa castaño rojizo claro (rosada).
117,7-119,7	Cubierta.
119,7-122,7	Limolita castaño grisácea.
122,7-124,0	Limolita castaño grisácea con nivelitos ocres.
124,0-124,8	Toba gris blanquecino.
124,8-128,2	Cubierta.

PRIMER LABOR

SEGUNDA LABOR



TERCER LABOR

3978



Diagrama 3.1.1: Referencias: \updownarrow Distancia entre muestras: ~ 1 metro

○ Muestras tomadas

— distancia entre 1^{er} y 2^{da} labor: 7 km.

La 3^{er} labor se realizó en la parte media entre las 1^{er} y 2^{da} labor a 1,50 metros de profundidad

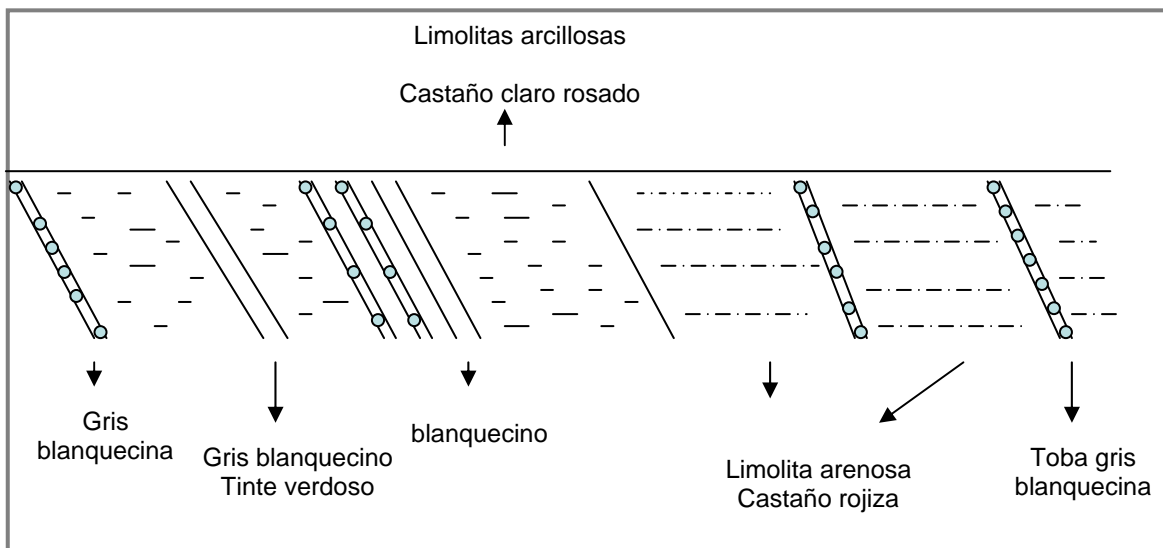


Figura 3.1.1: **Perfil geológico Área Paganzo, rumbo N 120° (NO (izquierda)-SE(derecha)).**

Referencias:

--- limolitas arcillosa castaño claro-rosado

-.-.- limolita arenosa castaño rojizo,

○ toba gris blanquecino,

sin relleno: toba gris blanquecino tinte verdoso.

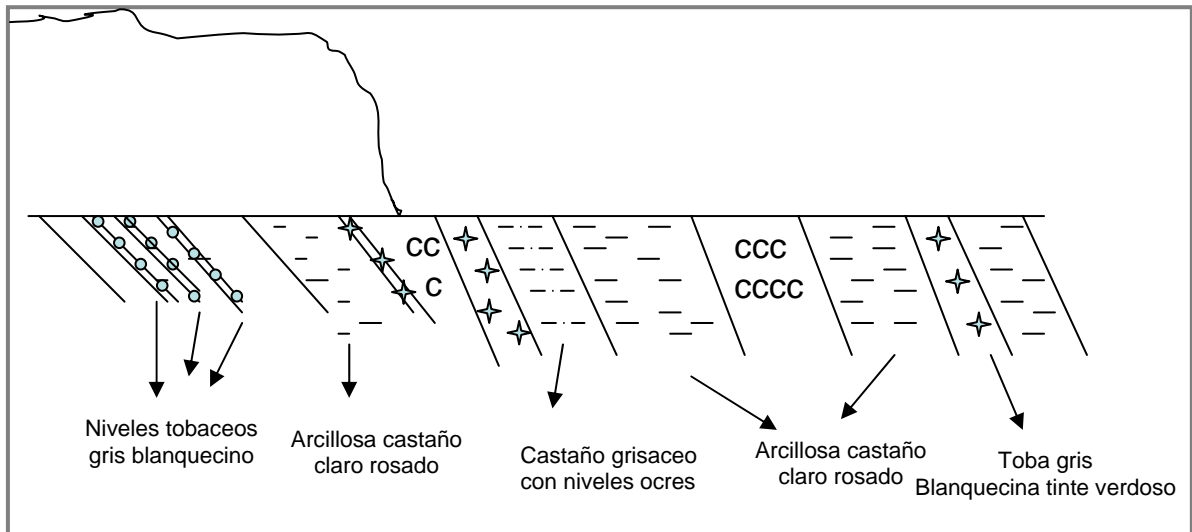


Figura 3.1.2: **Perfil geológico Área Paganzo, O (izquierda)-E (derecha).**

Referencias: --- limolitas arcillosa castaño clara rosada,
 -.-.- limolita castaño grisáceo con niveles ocre,
 ○ toba gris blanquecina,
 ✦ toba gris blanquecina tinte verdoso,
 ccc: cubierta

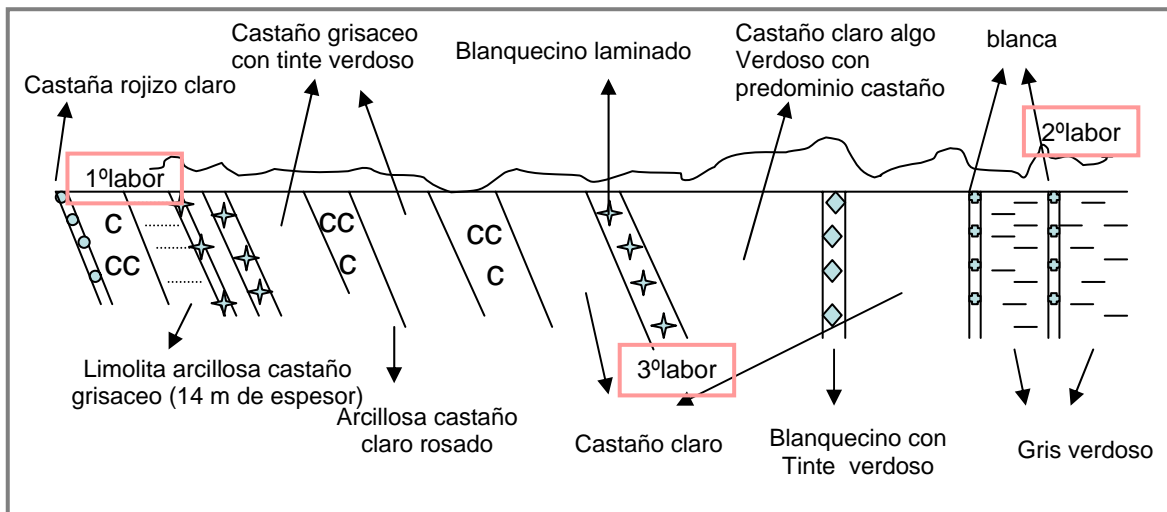


Figura 3.1.3: **Perfil geológico Área Paganzo, SO (izquierda)- NE (derecha).**

Referencias: --- limolitas gris verdosa,
 ○ toba castaño rojizo claro,
 ✦ toba blanquecina laminada,
 ✦ toba blanca, ccc: cubierta,
 ◆ limolita arcillosa castaño grisáceo,
 ◆ toba blanquecina con tinte verdoso,
 --- limolita gris verdosa.

A continuación se presentan fotografías de la zona donde se extrajeron las muestras para su estudio (Figuras 3.1.4 y 3.1.5). En ellas, se puede apreciar el perfil del área.



Figura 3.1.4: Vista de una porción del perfil del área de Pagancillo



Figura 3.1.5: detalle de la zona de extracción del mineral objeto de estudio.

En la figura 3.1.6, se muestra el detalle del material extraído y que será caracterizado y modificado para su posterior aplicación, en este trabajo de tesis.



Figura 3.1.6: detalle del mineral extraído de la cantera.

3.2- Bibliografía

- ❖ **Álvarez P.**, Hernández C., **1975**. Yacimientos de tobas volcánicas en el dpto Independencia, pedanía Iglesia: canteras El Toba y El Diaguita, La Rioja. Dirección Provincial de Minería de La Rioja. Informes n° 252 y 1285. Inéditos.
- ❖ **Bellosi E.**, Jalfin G., Bossi G., Muruango C., Boggetti D., Chebli P.; **2001**. Ambientes Sedimentarios en Cuencas Triásicas de Argentina. Boletín de Informaciones Petroleras, Buenos Aires, 68: 54.
- ❖ **Bodenbender G.**, **1912**. Parte meridional de la provincia de La Rioja y regiones limítrofes. Constitución geológica y productos minerales. Anales Ministerio Agricultura Nac., sección Geología, Mineralogía y Minería, 7 (3).
- ❖ **Fernández- Seveso F.**, Tankard A. J., **2001**. Tectonics and stratigraphy of the Late Paleozoic Paganzo Basin of Western Argentina and its regional implications. In: Tankard A.J., Suarez Soruco R., Nelsink H.J., (eds) Tulsa: American Association of Petroleum Geologist. Memoir 62, p 285.
- ❖ **Rossello E.**, Limarino C. O., Ortiz A., Hernandez N., **2005**. Cuencas de los Bolsones de San Juan y La Rioja. En Chebli G.A., Cortiñas J.S., Spalletti L. A., Lagarreta L. y Vallejos E. L. (Eds.): Frontera Exploratoria,

VI Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Mar del Plata. IAPG 7: 147.

- ❖ **Salfitty** J. A., Gorustovich S., **1984**. Paleogeografía de la cuenca del Grupo Paganzo (Paleozoico superior), Asoc. Geol. Arg. Rev. Tomo XXXVIII, N° 3-4, 437.
- ❖ **Schalamuk** I. B., Fernández R. R., Etcheverry, R.O., **1983**. Los yacimientos no metalíferos y rocas de aplicación de la región NOA. Ministerio de Economía, Subsecretaría de Minería, Anales XX. Bs. As.

4- Técnicas y Métodos Empleados

MÉTODOS INSTRUMENTALES DE ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICOS

4.1- Análisis Químicos- ICP-AES

La técnica ICP- AES (Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectroscopy) es una de las técnicas cuantitativas disponibles en espectroscopia atómica analítica. Es una forma especial de la espectrometría por emisión.

El plasma consiste en un gas altamente ionizado eléctricamente neutro, formado por iones, electrones y átomos. En la naturaleza se pueden encontrar plasma en el sol, en los rayos y en las auroras boreales. La energía que genera un plasma de análisis químico se deriva de un campo eléctrico o magnético, que no "quema". Este es generado por inducción de energía perteneciente a ondas de radio. La mayoría de los plasmas analíticos operan con argón o helio puro, lo que hace que no se genere combustión.

Los plasmas se caracterizan por sus altas temperaturas de análisis, así como por presentar densidades iónicas y electrónicas elevadas. Aquellos utilizados en análisis cuantitativo normalmente operan a temperaturas entre 600 y 8000 K (*Manning, 1997*).

La ventaja del análisis ICP es su límite muy bajo de detección. El método ICP es especialmente apropiado para la determinación de concentraciones pequeñas (traza) y de elementos difíciles de atomizar como los elementos de las tierras raras (REE), los elementos alcalinotérreos, B, Si, U y Ta. Estos elementos, caracterizados por una afinidad alta respecto a oxígeno, introducidos en una llama de absorción atómica tienden a formar radicales de óxido o de hidróxido, que no se disocian más. A las altas temperaturas de ionización establecidas en el plasma no ocurre esto y se logra la atomización o la ionización de los elementos. Otras ventajas del método ICP son la determinación simultánea de varios elementos y su susceptibilidad baja con respecto a interferencias químicas.

El Análisis por ICP-AES se realizó mediante LiBO_2 / $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Fusión (ACME, Canada).

4.2- Análisis Mineralógico por DRX

La cristalografía de rayos X consiste en hacer incidir un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se escinde 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:

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda$$

El valor de n en la ecuación es denominado orden y tiene en cuenta que dado un máximo para el cual el desfase corresponde a λ , para sucesivos ángulos de incidencia mayores, los máximos corresponderán a diferencias de fase entre rayos mayores, es decir, 2λ , 3λ , 4λ , etc.

Es posible trabajar con monocristales o con polvo microcristalino, obteniéndose diferentes datos en ambos casos. Para la resolución de los parámetros de la celda unidad puede ser suficiente la difracción de rayos X en polvo, mientras que para una dilucidación precisa de las posiciones atómicas es conveniente la difracción de rayos X en monocristal.

La difracción de rayos X ocurre sólo cuando la longitud de onda es del mismo orden que los centros de dispersión. Así, para estas ondas electromagnéticas se necesitan rejillas de dispersión del orden de Å. Sólo en la naturaleza y, en particular, en las separaciones interatómicas se encuentran estas distancias. Lo anterior se deduce de la ley de Bragg. Se debe cumplir que $\text{sen}(\theta)$ sea menor que uno entonces se tiene que

$$\frac{n\lambda}{2d} = \text{sen}(\theta) < 1$$

Por consiguiente $n\lambda$ debe ser menor que $2d$. Para el primer máximo de difracción $n=1$ y se debe cumplir para que haya difracción que $\lambda < 2d$.

El equipo utilizado fue un difractómetro Philips PW 1729, equipado con una fuente de Cu α ($\lambda = 1,5417$) y filtro de Ni.

Asimismo se realizaron medidas de DRX “in situ” a temperatura programada en dicho equipo, usando una cámara de alta temperatura y flujo gaseoso de aire (Antón PAAR (HTK-10) con programador de temperatura, tubo de Cu y filtro de Ni. El mismo se encuentra en el “Istituto per lo studio dei materiali nanostrutturati” (I.S.M.N.) del “Dipartimento di Chimica” Università di Roma “La Sapienza”, Roma, Italia.

Por medio de este análisis se determinaron los diagramas de polvos de las muestras seleccionadas y las fases presentes en los residuos de los tratamientos térmicos de las mismas. A tal fin se realizaron los espectros de difracción de las muestras entre los ángulos $2\theta = 5^\circ$ y 60° , bajo las siguientes condiciones operativas del difractómetro: voltaje, 40kV; corriente 20 mA; velocidad del goniómetro, $2\theta / \text{min}$; rango, 2000 c/s.

Luego se compararon cualitativamente los ángulos de máxima difracción obtenidos en el diagrama de las muestras, con los datos que se encuentran en la bibliografía.

4.3- Análisis por Microscopía Electrónica SEM

Un microscopio electrónico es aquél que utiliza electrones en lugar de fotones o luz visible para formar imágenes de objetos diminutos. Los microscopios electrónicos permiten alcanzar una capacidad de aumento muy superior a los microscopios convencionales (hasta 500.000 aumentos comparados con los 1000 de los mejores microscopios ópticos) debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de los fotones.

Un microscopio electrónico funciona con un haz de electrones generados por un cañón electrónico, acelerados por un alto voltaje y focalizados por medio de lentes magnéticas (todo ello al alto vacío ya que los electrones son absorbidos por el aire). Los electrones atraviesan la muestra (debidamente deshidratada) y la amplificación se produce por un conjunto de lentes magnéticas que forman una imagen sobre una placa fotográfica o sobre una pantalla sensible al impacto de los electrones que transfiere la imagen formada

a la pantalla de un ordenador. La imagen provista por el microscópio electrónico es en blanco y negro, puesto que no utiliza la luz, aunque a través del ordenador es posible colorearla.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa de metal delgado, 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, proyectadas en una pantalla de PC. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie.

4.3.1-Microanálisis Semicuantitativo por Sonda de electrones (EDS).

El microanálisis por sonda de electrones consiste en analizar los rayos X generados por una muestra que ha sido bombardeada con un haz de electrones. Los valores de longitud de onda e intensidad de las líneas del espectro característico emitido, permiten realizar análisis químico en áreas muy pequeñas. El análisis cualitativo consiste en la identificación de los elementos presentes a partir de su correspondiente longitud de onda, mientras que en el análisis semi-cuantitativo las intensidades son comparadas, en general, con las muestras patrones de composición conocida. Las intensidades medidas deben ser corregidas por efecto del instrumento utilizado, como así también por el fondo, cuya fuente principal es el espectro continuo de rayos X.

El análisis de los rayos X implica medir muy precisamente sus longitudes de onda o energías y las correspondientes intensidades. Existen dos formas para llevar a cabo estas mediciones: en el sistema denominado dispersivo en longitudes de onda, los rayos X son dispersados por un cristal analizador, vía la difracción de Bragg, estos rayos X difractados son registrados en un contador proporcional de gas. En el otro sistema, denominado dispersivo en energías, el detector de rayos X se coloca antes del sistema dispersante a fin de coleccionar la

mayor cantidad de radiación posible; y la señal de rayos X proveniente del detector es analizada por un sistema de análisis de altura de pulsos, donde esta altura está relacionada con la energía del fotón incidente. El método en éste último caso requiere, no solo un detector proporcional de energía incidente, sino también con una buena resolución en energías y es por eso que en lugar de un detector de gas se utiliza un detector de estado sólido de Si (Li) que tiene una resolución muy superior. Los datos obtenidos fueron los promedios estadísticos de al menos 10 determinaciones.

Se utilizó un microscopio Philips SEM 505 con detector de Rayos X, de electrones secundarios y de electrones retrodifundidos y un medidor de corriente de espécimen. La señal originada por los electrones secundarios genera la imagen en el tubo de rayos catódicos. El microscopio tiene adicionado un sistema de microanálisis de rayos X, dispersivo en energía EDS (EDAX 9100), que procesa los espectros realizando un análisis semicuantitativo de la superficie observada en el microscopio.

4.4 Espectroscopía vibracional Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

La radiación infrarroja ocurre en la región del espectro electromagnético comprendida entre el visible y las microondas (10000 a 30 cm^{-1}). Las unidades más utilizadas para la longitud de onda (λ) son los μm y para el número de onda (ν) cm^{-1} . La expresión $\nu = 10000/\lambda$ (μm) convierte una unidad en otra.

Esta región del espectro electromagnético se divide en IR próximo (entre 10000 y 4000 cm^{-1}); IR propiamente dicho (entre 5000 y 660 cm^{-1}) y lejano (entre 660 y 30 cm^{-1}).

Por otra parte, es posible considerar la energía total de una molécula como el resultado de la contribución de tres componentes: la energía correspondiente a su rotación, aquella asignada a la vibración de los átomos que la constituyen y la asociada al movimiento o salto de los electrones en la molécula (transición electrónica).

Los espectros vibracionales puros son observados en el rango que va desde ~ 100 hasta $1 \mu\text{m}$ de longitud de onda. El valor de la energía queda expresado por la relación:

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\nu$$

Donde h = constante de Planck = $6,626 \times 10^{-34}$ Joul.seg,

c = velocidad de la luz = 2.9979×10^{10} cm seg $^{-1}$,

ν = frecuencia de la radiación expresada en Hz (seg $^{-1}$),

λ = es la longitud de onda de la misma, expresada en cm y

ν = el número de onda expresado en cm $^{-1}$.

De aquí que la energía de: $1\text{cm}^{-1} = 1,986 \cdot 10^{-23}$ Joule.

La radiación infrarroja posee la suficiente energía como para causar transiciones traslacionales, rotacionales y vibracionales de la molécula.

En una molécula, los niveles energéticos se encuentran cuantizados. En un oscilador armónico sólo son permitidas aquellas transiciones entre dos niveles adyacentes, de modo que $E = (u+1/2)h\nu$, donde u es el número cuántico vibracional (0,1,2,3...). En el caso más simple de una molécula diatómica, de masas m_1 y m_2 , la energía absorbida cuando la molécula pasa de un estado cuantizado a otro queda expresada de la siguiente forma:

$$E = h/2\pi \sqrt{(K/\mu)}, \quad (1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2)$$

K : es la constante de fuerza entre dos átomos en el enlace químico (*Briggs, 1990*).

$\mu = (m_1 + m_2)/m_1 m_2$: es la masa reducida en un enlace diatómico.

Existe la siguiente relación empírica

$$K = 1,86 \cdot 10^5 / (r - d_{ij})^3 \quad \text{en dina/cm}$$

Donde r : es la distancia interiónica,

d_{ij} : es una constante característica de la posición de los átomos en el sistema periódico.

Una expresión de gran utilidad que relaciona K y distancia interatómica es la siguiente:

$$K = 1,67 N (x_A x_B / r^2)^{3/4} + 0,30 \cdot 10^{-5} \quad \text{en dina/cm}$$

Donde x : representa la electronegatividad de los átomos que forman parte del enlace y

N: es el orden de enlace (*Mars, 1959*).

Independientemente de la expresión que se utilice, puede establecerse que a mayor masa reducida menor será la energía (o frecuencia) de la vibración y que a una mayor fuerza del enlace le corresponde una menor longitud del mismo. Esto significa que es posible observar zonas de vibración características para los enlaces entre diferentes átomos o diferentes órdenes de enlace. Por ej. : C–C~ 1000 cm⁻¹, C=C~ 1650 cm⁻¹, C≡C~ 2200 cm⁻¹, C≡O~ 2138 cm⁻¹, C–H~ 2861 cm⁻¹ (*Ai M.Bull, 1977*).

Los modos de vibración activos en IR quedan determinados por las características de simetría de la especie, de tal forma que una disminución de la misma va acompañada por la activación y el desdoblamiento de algunos modos. En particular, existen reglas de selección que determinan el número de bandas o desdoblamiento de los modos según la simetría del sitio puntual la que debe ser subgrupo del grupo espacial cristalino y del grupo puntual molecular (tetraédrico ideal o T_d).

Al absorber una molécula frecuencias de entre 10000 y 100 cm⁻¹, la misma se convierte en energía vibracional de la molécula. El espectro vibracional aparece como una serie de bandas en vez de líneas, debido a que cada variación de energía vibracional coincide con una serie de variaciones de energías rotacionales, las líneas se superponen dando lugar a las bandas observadas. El espectro infrarrojo se origina de transiciones entre los niveles de energía rotacional y vibracional con la correspondiente absorción o emisión de energía a frecuencias discretas, correspondiendo a ciertos modos normales de vibración de las moléculas o grupos superficiales. El número de modos vibracionales aumenta con la complejidad de la molécula; existen 3n-6 modos normales para una molécula no lineal y 3n-5 para una molécula lineal, compuestas por n átomos. Si el movimiento (grado de libertad) es acompañado por una variación del momento dipolar de la molécula (variación de las posiciones de los centros de carga positiva y negativa) la radiación infrarroja puede ser absorbida o emitida a esta frecuencia y por lo tanto esta vibración es activa al infrarrojo. El movimiento de traslación no altera el momento dipolar de la molécula y, por eso no genera bandas en la región del infrarrojo.

Los modos vibracionales pueden ser:

- *Estiramiento*: aquellos donde ocurren variaciones en las distancias entre los átomos a lo largo de las uniones químicas que los conectan. Pueden ser simétricas, si las variaciones de longitud de las uniones ocurren en la misma dirección, o asimétricas, si ocurren en direcciones opuestas. Corresponden a $n-1$ de los modos vibracionales posibles.

- *Deformación*: aquellas que dan lugar a la curvatura periódica de la molécula (modificación de los ángulos de unión). Son de más baja energía que las de estiramiento debido a que las fuerzas involucradas son menores. Hay varios tipos de deformaciones: balanceo, torsión, aleteo, etc. Corresponden a $2n-5$ modos vibracionales posibles.

En general todos los átomos de una molécula están involucrados en un modo vibracional, es más, la mayoría de los movimientos están frecuentemente concentrados en una unión o un grupo de átomos. En este caso, las masas de los átomos en este grupo es una constante de las fuerzas asociadas a las uniones entre las que gobierna la frecuencia de vibración. Por esta razón a una misma frecuencia, aproximadamente, se observa para un grupo dado de distintos compuestos. Estas frecuencias de grupo permiten identificar estructuras que en general absorben en un región espectral entre 4000 y 400 cm^{-1} .

Grupos de superficie y moléculas adsorbidas son normalmente identificadas por comparación de sus frecuencias de absorción con frecuencias de grupos de espectros de compuestos conocidas. El espectro de las moléculas adsorbidas tienden a asemejarse con los espectros de estas moléculas en estado líquido, además las interacciones con una superficie pueden desplazar la frecuencias a valores mayores o menores, lo mismo que conducir a la aparición de nuevas bandas por variaciones del momento dipolar en vibraciones que normalmente no se exhibían.

El objetivo de la técnica es determinar grupos funcionales contenidos en un material. Cada grupo funcional absorbe a una frecuencia característica en el infrarrojo. Por lo tanto un gráfico de intensidad de radiación versus frecuencia (espectro infrarrojo) constituye una impresión digital de los grupos identificables de la muestra desconocida. No se conoce, un detector infrarrojo que pueda

detectar al mismo tiempo frecuencia e intensidad de radiación con buena resolución. Los detectores normalmente usados en infrarrojo, termocupla, son detectores de integración. Informan una media de todas las frecuencias que llegan al detector en una única lectura de intensidad. Para resolver este problema se utiliza una combinación de dos técnicas: una dispersiva, donde cada elemento de frecuencia es observado por un tiempo y una de transformada de Fourier, que convierte la información de frecuencia en audio frecuencia, donde el detector y los sistemas electrónicos son capaces de sensar ambos, frecuencia e intensidad. Los instrumentos dispersivos fueron usados por varias décadas, a lo largo de las cuales se fueron introduciendo varias mejoras con los avances tecnológicos, como sustitución de prismas por redes para mejorar la resolución y dispersión, etc. (Nakamoto, 1986).

Algunas ventajas de la espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier son (Van der Marel, 1976):

- las radiaciones penetran el sólido másico.
- permite determinar la naturaleza de especies químicas superficiales.
- sensibilidad de monocapa.
- permite distinguir según tipo, concentración y fuerza de los enlaces químicos.
- permite trabajar *in situ* (alta T, baja presión).

Entre las limitaciones pueden enunciarse las siguientes:

- los óxidos usualmente usados como soportes absorben señales debajo de 1000 cm^{-1} interfiriendo con las señales superficiales
- no puede penetrar a través del agua, ya que ésta absorbe la radiación.

Los espectros fueron registrados en un espectrofotómetro de infrarrojo (FT-IR) modelo BRUKER EQUINOX 55 por transformada de Fourier, registrando la región comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . Pequeñas cantidades de sólido (inferior a 2 mg) fueron dispersadas en KBr utilizando el método de pastillado de forma de obtener una lámina translúcida.

ANÁLISIS TÉRMICOS

Los métodos de análisis térmicos se basan en la medida de la relación entre la temperatura y alguna propiedad de un sistema, como la masa o el calor de reacción. Los métodos térmicos más utilizados son tres,

- Análisis termogravimétrico, TGA
- Análisis térmico diferencial, DTA
- Reducción por temperatura programada, TPR.

4.5- Análisis Termogravimétrico (TGA)

En el análisis termogravimétrico se registra de forma continua, en atmósfera controlada, la masa de una muestra a medida que aumenta su temperatura en forma lineal desde la temperatura ambiente hasta temperaturas del orden de 1200 °C. La gráfica de la masa en función de la temperatura se denomina termograma y proporciona información cualitativa y cuantitativa de las muestras. También se puede representar la derivada de la masa en función de la temperatura (o tiempo, dependiendo si la experiencia es estática o dinámica), generándose un termograma diferencial.

El aparato para realizar un análisis termogravimétrico, se denomina termobalanza, que incluye: Una balanza analítica, horno, mecanismo de control y programación de la temperatura del horno, un registrador y equipo opcional para trabajar en vacío o en atmósfera controlada a presión controlada.

Un cambio de masa origina un desequilibrio en el brazo y un cambio en la trayectoria del haz luminoso se detecta con fotocélulas. La corriente resultante se amplifica y se registra, además de alimentar la bobina del galvanómetro, haciendo que el haz regrese a su posición inicial. La carga máxima de la balanza suele ser de 2.5 g, detectándose cambios del orden del mg con una precisión relativa de ± 0.1 %. El incremento de temperatura puede realizarse desde 0.5 hasta 25 (°C/min).

Las temperaturas se miden por medio de termocuplas. Estos suelen ser de Pt-Rh, Fe-constantan (constantan es una aleación de 60 % Cu y 40 % Ni),

Cr-alumel (alumel es una aleación de 94 % Ni y pequeñas cantidades de Si, Al, Mn), dependiendo de las temperaturas máximas que se desee alcanzar.

Los métodos termogravimétricos están limitados por las reacciones de descomposición y de oxidación y por procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción.

4.6-Análisis térmico diferencial (DTA)

En este método se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia mientras son sometidos al mismo programa de temperaturas. La muestra de referencia inerte suele ser alúmina o carburo de silicio, sometiéndose ambas a un incremento de temperatura a velocidad constante.

Las características fundamentales que debe cumplir el material de referencia son:

- no experimentar procesos térmicos en el intervalo de temperatura a estudiar,
- no reaccionar con el crisol que lo contiene o con los termopares,
- presentar una conductividad térmica similar a la de la muestra.

Las gráficas presentan picos positivos o negativos, correspondientes a procesos exotérmicos o endotérmicos.

Los cambios térmicos están asociados a fenómenos físicos o químicos. En los procesos físicos endotérmicos están incluidos la fusión, vaporización, sublimación y desorción. La absorción y adsorción suelen ser procesos endotérmicos y las transiciones cristalinas pueden ser tanto exotérmicos como endotérmicos. Las reacciones químicas pueden ser igualmente endotérmicas y exotérmicas.

Las aplicaciones más comunes del análisis térmico diferencial son: Determinación de cambios de fase (fusión, cristalización, sublimación, cristal A – cristal B), estudios de reacciones químicas, estudios de procesos de desorción, etc.

Las cantidades pesadas de la muestra y la sustancia de referencia se colocan en dos platillos indicados correctamente. Cualquier diferencia de

temperaturas entre el termopar de la muestra y el de referencia, conectados en serie, se traduce en una corriente que se amplifica y se registra. Al igual que en la termogravimetría se puede trabajar a vacío y en atmósferas controladas.

El análisis térmico TG-DTA se realizó con un equipo Shimadzu Thermolanalyzer en atmósfera de aire entre temperatura ambiente y 1000 °C.

4.7 - Reducción a temperatura programada (TPR)

El método se basa en la medida de los consumos de hidrógeno (o del agente reductor) asociados con la reducción de las especies oxidadas presentes en la muestra, cuando ésta es sometida a un régimen de calentamiento en condiciones de temperatura programada. En su variante más convencional, la técnica utiliza una mezcla de hidrógeno diluido en nitrógeno mediante un detector de termoconductividad. Evidentemente, pueden utilizarse otros gases o sus mezclas como agentes reductores, tales como monóxido de carbono, hidrocarburos o amoníaco, en casos específicos, en la aplicación de la técnica TPR.

Otro arreglo experimental utiliza como detector un espectrómetro de masas lo que permite utilizar hidrógeno puro como agente reductor y seguir el curso de la reducción a través del agua producida durante la misma.

El principio de funcionamiento es, en esencia, muy simple, mucho más que la interpretación de los resultados que se obtienen mediante esta técnica; una mezcla de hidrógeno- gas inerte (argón o nitrógeno) es purificada para eliminar trazas de oxígeno y agua en las trampas respectivas, el flujo es regulado mediante un controlador de flujo y después de pasar por la rama de referencia de un detector de termoconductividad, pasa a través del portamuestras, que se encuentra introducido en un horno, alimentado mediante un programador de temperatura . A la salida del portamuestras, una trampa fría o conteniendo un tamiz molecular retiene el agua producida durante la reducción y a continuación, el gas pasa por la rama de medición del detector. Una vez establecido el flujo de gas y el programa de temperatura seleccionado, en el instante en que la temperatura alcanza el valor necesario para que comience la reducción de alguna de las especies presentes en la muestra, se

producirá un consumo de hidrógeno que será medido por el detector en forma de una señal eléctrica registrada en un ordenador, conjuntamente con el valor puntual de temperatura de máxima velocidad de reducción (T_m). El área bajo el máximo será proporcional al total de hidrógeno consumido en la reducción de la especie en cuestión y la aplicación cuantitativa de la técnica requiere de una calibración del detector, mediante la reducción de una sustancia que lo haga de forma cuantitativa en el intervalo de temperatura utilizado para las medidas, por ejemplo V_2O_5 a V_2O_3 .

En nuestra experiencia, el gas utilizado consistió en una mezcla de 10% de H_2/N_2 , el caudal del mismo se mantuvo entre 50-60 cm^3/min y la velocidad de calentamiento en $10^\circ C/min$, la temperatura máxima alcanzada fue de $1000^\circ C$. En todos los casos el peso de la muestra osciló en los 50 mg.

El equipo utilizado perteneciente al CINDECA, es un Termoanalizador Chembet 3000.

4.8-Parámetros texturales y medidas de superficie mediante BET

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos.

El método básico de medición de área superficial (Método BET (*Anderson, 1985*)) implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno (N_2 como adsorbato), requerido para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica. El área de la muestra se calcula luego utilizando el área conocida (a partir de otras consideraciones) a ser ocupada por cada molécula de nitrógeno en esas condiciones. Clásicamente, las mediciones necesarias son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido al cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo directo da

luego el área superficial de la muestra. Un aspecto deseable de esta técnica es que solo incluye mediciones fundamentales de fuerza y longitud (volumen).

Usando N_2 , el área superficial se obtiene mediante la ecuación:

$$SA \text{ (m}^2\text{/g)} = 4.35 V_m \text{ (cm}^3 \text{ (CNTP)/g)}$$

Donde 4.35 es una constante que involucra el área cubierta por una molécula de N_2 .

Pese a que el modelo de BET ha sufrido varias críticas debido a que las superficies reales de los sólidos no siguen todas las aproximaciones del modelo (*Anderson, 1976*), es el método más ampliamente usado para determinar área superficial de sólidos. En el rango de presiones relativas 0.05-0.35 es capaz de interpolar los datos experimentales para la mayoría de los sólidos. En el caso de sólidos microporosos, el V_m computado por la ecuación de BET corresponde al volumen de microporos más el volumen de la monocapa sobre la superficie externa de los microporos (*Gregg, 1982*). En este caso es recomendable utilizar el término “área aparente”.

El análisis textural se hizo mediante isoterma de adsorción de N_2 a 77 K en un equipo automático Micromeritics ASAP 2020 determinando la superficie específica aparente (S_g), el volumen total de poros (V_p) y de microporos (V_o). La desgasificación se realizó a 100 °C por debajo de 30 $\mu\text{m Hg}$.

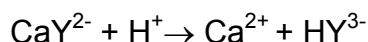
MÉTODOS DE ANÁLISIS QUÍMICOS

4.9- Determinación de Calcio con EDTA

Las reacciones de formación de complejos pueden utilizarse en análisis volumétricos y las valoraciones complejométricas son empleadas para el análisis de casi todos los iones metálicos. Toda clase de reactivos que forman complejos, se utilizan en la titulación de cationes. Los que más se utilizan son compuestos orgánicos. La formación de complejos debe ser rápida, estequiométrica y cuantitativa, pero la mayoría de las reacciones que implican

formación de complejos dejan de satisfacer uno o más de estos requisitos. El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) es la excepción más importante.

La reacción puede representarse como:



Se tomaron 5 ml de solución a titular y se colocaron en un erlenmeyer, luego se agregó una pequeña cantidad de indicador, "Calcon". A continuación se llevó la solución a pH 12 con NaOH 15%, utilizando un pHómetro.

Se tituló la solución con EDTA hasta viraje del indicador.

Se preparó una solución blanco para corregir el volumen de EDTA consumido.

Se calculó la normalidad de la muestra según:

$$V_{\text{EDTA (corr)}} = V_{\text{EDTA}} - V_{\text{bco}}$$

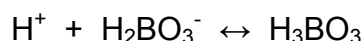
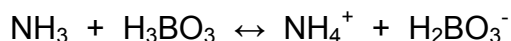
$$N_{\text{Ca}} = V_{\text{EDTA (corr)}} * N_{\text{EDTA}} / V_{\text{Ca}}$$

4.10- Determinación de Amonio por Kjeldahl

La determinación del NH_4^+ se realizó por estimación del NH_3 liberado en la destilación de la muestra tratada con álcali fuerte.

Este NH_3 fue recogido en ácido bórico (H_3BO_3) y titulado con H_2SO_4 valorado. El punto final de la titulación se estableció por el viraje del color de una mezcla de indicadores verde de bromocresol y rojo de metilo, de verde a rojo vinoso.

Las reacciones químicas involucradas son las siguientes:



El método semimicro Kjeldahl tiene las ventajas que requiere pequeña cantidad de muestra y de drogas y que ofrece resultados altamente reproducibles.

Equipo necesario: Destilador semiautomático por arrastre de vapor.

Reactivos: Acido bórico como indicador: 20 g H_3BO_3 en 700 ml de agua destilada precalentada. Una vez frío se transfirió a un matraz conteniendo 200 ml de alcohol etílico y 20 ml de indicador mixto. Se diluyó todo a 1l con agua destilada.

Indicador mixto: Se disolvió por separado 0,33 g de verde de bromocresol y 0,165 g de rojo de metilo con etanol. Se llevó a 500 ml con el mismo solvente.

Hidróxido de sodio 15%: Se pesaron 163 g de NaOH en lentejas y se diluyó a 1l con agua precalentada (para eliminar el CO_2).

Ácido sulfúrico 0,005 N: Se preparó a partir de una solución exactamente valorada de H_2SO_4 .

Destilación: Se tomó una alícuota de 1ml y se colocó en el destilador Kjeldahl con 1 gota de fenoftaleina. Se agregó NaOH para neutralizar y luego 1ml de agua destilada. El destilado se recibió en un erlenmeyer de 50 ml conteniendo 5 ml de la mezcla ácido bórico indicador. La destilación debe durar aproximadamente 3 minutos para obtener unos 2 ml, al tiempo que se observa que la solución pasa de color rojo vinoso a verde brillante.

Titulación: Se tituló el NH_3 destilado con solución de H_2SO_4 hasta obtener nuevamente el color rojo vinoso. Paralelamente se desarrolla y se titula un blanco.

Se calcula la normalidad de la muestra según:

$$V_{H_2SO_4 (corr)} = V_{H_2SO_4} - V_{bco}$$

$$N_{NH_4^+} = V_{H_2SO_4 (corr)} * N_{H_2SO_4} / V_{NH_4^+}$$

4.11- Determinación de Sodio por Fotometría de Llama

Para la determinación de sodio y potasio en las muestras se seleccionó el método de determinación de sodio y potasio por fotometría de llama. Cuando se aspira una disolución acuosa de sales inorgánicas en una llama adecuada de un quemador, los iones presentes emiten una radiación característica, cuya

intensidad de emisión es función lineal de su concentración, lo que permite su determinación cuantitativa.

Cuando los átomos se excitan suficientemente, al volver a su estado fundamental, emiten el exceso de energía en forma de radiación (espectro de emisión) cuya intensidad es proporcional al número de átomos excitados. En el caso de los metales alcalinos, la excitación puede lograrse por medio de la llama de un mechero con mezcla de aire-propano, aunque se suele emplear la llama aire-acetileno.

La Fotometría por emisión de llama proporciona un método sensible y rápido de análisis para los metales alcalinos en agua.

En todos los casos los reactivos empleados fueron de grado "reactivo-analítico". Las soluciones de trabajo fueron preparadas por dilución apropiada de soluciones stock de 2000 mg.L⁻¹ de Na como NaCl p.a. (ANEDRA, Argentina) y 1000 mg.L⁻¹ de K como KCl p.a (BERNA, Argentina.). Las soluciones estándares de trabajo para las curvas de calibrado se prepararon por dilución apropiada de las anteriores. Se utilizó agua bidestilada para la preparación de patrones, soluciones estándares y reactivos.

Para comenzar a medir se lleva el equipo a cero con agua destilada libre de Na y K, luego se lleva el equipo a 100 con un patrón, se controla que la medida del mismo se encuentre en ese rango y se empieza a medir. De lo contrario se lleva a 100 con otro patrón. Se debe asegurar que no haya desviación del cero y que la presión se mantenga constante. Se realiza la curva de calibración con soluciones patrones, graficando los valores de emisión vs meq/l. Se miden las muestras problema cuyos valores de concentración se obtendrán utilizando de la curva patrón.

Para el análisis de sodio y potasio se empleó un Fotómetro Chemar, modelo JMG II.

4.12- Determinación de Carbono Total

Se determinó el carbono total (TC) con un equipo Shimadzu TOC-5000A. Este modelo posee dos canales de análisis. Uno para la determinación del carbono total (TC), donde todo el carbono de la muestra es oxidado a CO₂

catalíticamente en un horno a 680 °C, y luego es transportado por medio de un flujo constante de gas portador al sistema de detección.

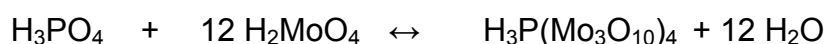
En el segundo canal, usado para la determinación del carbono inorgánico (CI), los carbonatos y bicarbonatos presentes en la muestra se convierten a CO₂, acidificando a baja temperatura la solución con una solución de ácido fosfórico. El CO₂ es llevado al analizador por el mismo gas portador. Dada la relativamente baja temperatura de este canal y la ausencia de catalizador el carbono orgánico contenido en la muestra no es convertido a CO₂. Antes de entrar la muestra gaseosa en la celda de análisis, el vapor de agua es condensado y removido en el dehumificador.

El analizador utiliza una fuente de radiación infrarroja, que se divide en dos haces. Estos atraviesan las celdas ópticas asociadas a la muestra y la referencia. La celda de muestra recibe el flujo del canal seleccionado que consiste en gas portador que lleva consigo los productos de reacción de la muestra inyectada. La referencia es una celda que contiene N₂, el que no absorbe en el IR. La radiación infrarroja es absorbida por el CO₂ en la celda de la muestra, y el porcentaje de la radiación absorbida es proporcional al valor de la concentración de CO₂.

Con el uso de los dos canales del instrumento se determina el carbono orgánico total (TOC) en una muestra, como la resta del valor de TC menos el de CI, TOC = TC – CI. Para la calibración se utilizaron cuatro soluciones de biftalato de potasio de concentración conocida, preparadas por pesada.

4.13- Determinación de Fósforo

La elección del método de determinación de fósforo depende de la concentración del elemento a analizar, del sistema ácido que intervenga en el análisis y de la concentración de las sustancias que, introduciendo interferencias, se encuentren en la disolución a analizar. Los principios básicos de los métodos reductivos son la información de heteropolimolibdatos que se forman mediante la coordinación de grupos de molibdato a los átomos de oxígeno del grupo fosfato:



El As, Si y Ce pueden interferir en la determinación, pues también forman complejos con el Mo. Los complejos formados son de color amarillo cuando la concentración de P es elevada. Cuando estos complejos se reducen (Cl_2Sn), se forman compuestos de color azul con máximas de absorción en 2 longitudes de onda que corresponden a 660 y 830 nm. La sensibilidad del método está entre 0,02 y 2 mgL^{-1} .

Otro método colorimétrico que tiene muchas ventajas es el no reductivo y está basado en la formación de una sal insoluble entre el 12-molibdofosfato y el cristal violeta. Esta sal se mantiene como precipitado microcristalino en suspensión, por un agente tensoactivo, permitiendo una lectura de color durante un intervalo prolongado (3) Tiene la ventaja de utilizar el agregado de un solo reactivo, tener menos interferencias y tolerar un rango mayor de acidez y alcalinidad. La sensibilidad del método está entre 0,02 y 1 mgL^{-1} .

Solución molibdato/cristal violeta

Agregar 2,04g de cristal violeta (Merck) de a poco aproximadamente 300 ml de agua destilada, en agitación continua, hasta su total disolución. Preparar una solución de alcohol polivinílico al 1% (p/v), calentar y agitar hasta total transparencia. De esta solución agregar 560 ml a la solución de cristal violeta, llevar a 1000ml con agua destilada.

Solución de trabajo: Mezclar una parte de la solución cristal violeta/polivinílico (A) con cuatro partes de molibdato de sodio (B). Agitar y esperar una hora para su uso; esta solución se debe preparar diariamente.

Técnica: Tomar una alícuota de 0,5 ml de solución a ensayar en un tubo de ensayo, agregar 3ml de reactivo mezcla (solución de trabajo), agitar y mantener durante 15 minutos a 50°C a baño maría. Dejar enfriar y leer a 560 nm. Simultáneamente realizar ensayos en blanco y la curva patrón, usando 1,2,3, y 5 mg de P L^{-1} para obtener una masa entre 0,5 y 2,5 $\mu\text{g de P}$.

4.14- Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

La Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) es una medida de la cantidad de cargas negativas presentes en el material, debido principalmente a sustituciones isomórficas internas en las láminas de los minerales silicatados,

disociación de radicales de ácidos orgánicos y adsorción diferencial de ciertos iones sobre la superficie de las partículas.

Dichas cargas son balanceadas por iones de carga opuesta llamados cationes intercambiables (CI).

Las metodologías que pueden ser utilizadas para obtener los CI y la CIC son varias y responden a los siguientes criterios:

- 1) Los CI se desplazan con una solución y la CIC se estima por la suma de los CI desplazados.
- 2) Luego de saturar la CIC, con un catión saturante, el catión adsorbido se desplaza por otra solución sin un tratamiento posterior del material. Se cuantifica el catión saturante y los aniones presentes en el extracto y la CIC se calcula por la diferencia entre ambos.
- 3) Luego de saturar la CIC, con un catión saturante, se lava el material hasta ausencia total del mismo con una solución no polar. La cantidad del catión saturante adsorbido se desplaza con una solución salina y su cantidad corresponde a la CIC del material.

4.15- Bibliografía

- ❖ **Ai M. Bull**, 1977. Chem. Soc. Jpn 50, 2579.
- ❖ **Anderson J. R.**, Pratt K. C., 1985. Brunauer, Emmet and Teller (BET) in : *Introducción to Characterization and Testing of Catalysts*, Academic Press Australia (eds).
- ❖ **Anderson R. B.**, Dawson P. T., 1976. "*Experimental Methods in Catalytic Research Vol II*", A.P., London, 99, 17.
- ❖ **Briggs D.**; Seah M. P., 1990. *Practical Surface Analysis*, 2º, Ed. J. Wiley & Sons, 1.
- ❖ **Gregg S. J.**, Sing K. S. W., 1982. "*Adsorption, Surface Area and Porosity*, A. P.", London.
- ❖ **Manning T. J.**, Grow W. R., 1997. "The chemical Educator" 1 / vol. 2, Nro. 1 (<http://journals.springer-ny.com/chedr>), Springer-Verlag, New York.
- ❖ **Mars P**, 1959. *The Mechanism of Heterogeneous Catalysis*, J. H. d. Boer, Amsterdam, 49.

- ❖ **Nakamoto K., 1986.** *“Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”*, John Wiley & Sons.
- ❖ **Van der Marel A., Beutelspacher H., 1976.** *“Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their admixtures”*, Elsevier Pub.
- ❖ **Wagner C. D., Devis L. E., Zeller M. V., Taylor J. A., Raymond R. H., Gale L. H., 1981.** *Surf. Interface Anal.*, 3, 211.

5- Caracterización experimental

5.1- Físicoquímica

5.1.1- Análisis Químico

Para determinar la composición de las muestras, se realizaron análisis químicos a través de la técnica de Espectroscopia de Emisión por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES) para elementos mayoritarios.

En la tabla 5.1.1.1 se presentan los datos para elementos mayoritarios, para cada una de las muestras seleccionadas en el capítulo 3. Los resultados están expresados como porcentaje (%) en masa de óxidos.

Tabla 5.1.1.1: Composición química de las muestras en elementos mayoritarios, expresados como % de óxidos.

Composición Química	3978	3976a	3976b	3977a	3977b
SiO ₂	62,74	61,8	60,69	61,49	61,84
Al ₂ O ₃	12,51	13,21	13,81	13,43	13,84
Fe ₂ O ₃	0,64	1,51	2,18	1	1,97
CaO	0,42	3,73	2,76	2,13	1,77
MgO	0,55	0,89	1,05	0,84	1,02
Na ₂ O	6,43	1,94	3,39	3,98	4,18
K ₂ O	1,2	1,34	1,53	1,13	1,44
TiO ₂	0,12	0,31	0,36	0,16	0,33
MnO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
P ₂ O ₅	0,03	0,06	0,09	0,05	0,1
LOI	15,3	14,8	13,9	15,4	13,1

Ref: LOI: Pérdida por ignición

De la tabla surge, a partir del contenido de sílice, que el material proviene de un vulcanismo intermedio o mesosilícico (*Turner, 1978*)

Los contenidos de hierro resultan bajos, observándose un marcado predominio de elementos alcalinos respecto a alcalino-térreos.

La relación CaO/ (CaO+Na₂O+K₂O) oscila entre 0,05 y 0,5 indicando variaciones locales en la composición salina y/o volcánica durante el proceso de alteración hidrolítica del precursor silíceo, determinando la ocupación de distintos sitios catiónicos en la red zeolítica y por ende el tipo zeolítico.

En la tabla 5.1.1.2, se muestran los análisis químicos para elementos traza de todas las muestras obtenidas en campo (ICP-MS).

Tabla 5.1.1.2: Elementos traza de las muestras de tomadas en campo.

ELEMENTO	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Hg
MUESTRAS	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
3978	4	0,8	1	13,8	3,7	19,7	34,2	0,01
3976b	1	3,6	1	12,9	5,9	5,5	52,9	<.01
3977b	2	4	1,8	14,6	3,9	17,8	48,1	<.01
3976a	1	2,1	0,9	11,5	5,7	6,4	34,8	<.01
3977a	1	1,7	0,6	11,6	3,1	18,4	26,9	<.01
ELEMENTO	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W	Tl
MUESTRA	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
3978	2	610,3	1,8	20,2	3,4	25	5,2	<.1
3976b	2	1263,7	0,5	9,4	1,9	41	1,6	<.1
3977b	2	1506,3	1,5	10,7	2,9	39	1,5	0,1
3976a	2	1549,4	0,6	20,4	2,1	29	1,7	<.1
3977a	2	1618,3	2	14,4	1,6	22	0,7	<.1
ELEMENTO	Zr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Se
MUESTRA	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
3978	76,2	19,5	25,1	55,5	5,91	20	4	<.5
3976b	172,3	30,8	18,7	43,7	5,7	23,9	5,7	<.5
3977b	114,3	28,6	20,7	46	5,53	23,3	5	<.5
3976a	152,1	18	29,8	62	7,22	27,7	4,9	<.5
3977a	78,8	15,9	17,4	36,7	4,2	15,4	3,2	<.5
ELEMENTO	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	
MUESTRA	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
3978	0,23	2,96	0,53	3,2	0,65	1,98	0,33	
3976b	0,92	4,88	0,9	5,51	1,11	3,28	0,48	
3977b	0,8	4,43	0,84	4,74	0,96	2,56	0,41	
3976a	0,71	3,93	0,54	3,39	0,68	1,8	0,26	
3977a	0,36	2,8	0,43	2,91	0,52	1,61	0,25	
ELEMENTO	Yb	Lu	Ba	Mo	Cu	Pb	Zn	
MUESTRA	Ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
3978	2,35	0,34	175,5	3,9	3,1	2,1	6	
3976b	3,79	0,56	243,7	0,2	8	2,9	14	
3977b	3,09	0,44	448,6	0,4	15	2,9	18	
3976a	1,84	0,27	294,2	0,2	3,8	2,5	15	
3977a	1,93	0,24	154,6	0,1	10,3	0,9	11	
ELEMENTO	Ni	As	Cd	Sb	Bi	Ag	Au	
MUESTRA	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	
3978	0,5	6,2	<.1	0,1	0,3	<.1	2,1	
3976b	1,2	8	<.1	0,1	0,1	<.1	1,7	
3977b	2,1	4,8	<.1	0,1	0,2	<.1	<.5	
3976a	1	3,6	<.1	0,1	0,1	<.1	0,7	
3977a	0,7	1,7	<.1	<.1	0,2	<.1	0,7	

A partir de los datos de la tabla 5.1.1.1, y considerando que todos los elementos forman parte de la especie zeolítica, se estimó para cada muestra, la fórmula química teórica en base seca. El procedimiento utilizado es una aproximación que se realiza considerando que la muestra es 100 % zeolita. El cálculo se efectuó en base a los conceptos analíticos elementales:

- Los porcentajes de óxidos se transformaron en % elementos.
- Se corrigió por la pérdida de peso (LOI).
- El porcentaje obtenido se dividió por el peso atómico de cada elemento.
- El dato obtenido en el paso anterior se dividió por el menor valor.
- Se consideró que la cantidad de átomos de oxígeno en la fórmula es igual a 72 y de esta forma se calculo el subíndice de cada elemento.

Así, las fórmulas químicas determinadas se presentan en la tabla 5.1.1.3. En primer término puede observarse que la muestra con mayor contenido de metales alcalino térreos es la que contiene la menor cantidad de metales alcalinos (muestra 3976a) y la muestra con mayor contenido de metales alcalinos contiene menor cantidad de metales alcalinos térreos (3978).

En segundo lugar, los cationes potasio y magnesio, se mantienen en un rango prácticamente constante en todas las muestras analizadas (Mg^{2+} : 0.60, 0.72, 0.58, 0.67 y 0.37; K^+ : 0.76, 0.91, 0.65, 0.81 y 0.70), de modo que los contenidos de Ca y Na son los que determinan la formación de las formas zeolíticas preferentemente CLI o HEU respectivamente.

Finalmente, de acuerdo a la consideración realizada, el balance de cargas positivas supera ligeramente las 144 cargas negativas, lo que sugiere la posibilidad de existencia de una pequeña proporción de fase oxídica de hierro (III) segregada, no detectable por Difracción de polvos por Rayos X (DRX) (si bien es también cierto que todas las muestras presentan las líneas de mayor intensidad del cuarzo).

Tabla 5.1.1.3: Composición teórica calculada en base seca para las 5 muestras analizadas.

Muestra	Composición teórica en base seca
3976a	$\text{Fe}_{0,51}\text{Ca}_{1,8}\text{Mg}_{0,60}\text{Na}_{0,68}\text{K}_{0,76}\text{Si}_{29,9}\text{Al}_{7,01}\text{O}_{72}$
3976b	$\text{Fe}_{0,77}\text{Ca}_{1,37}\text{Mg}_{0,72}\text{Na}_{2,05}\text{K}_{0,91}\text{Si}_{30,17}\text{Al}_{7,54}\text{O}_{72}$
3977a	$\text{Fe}_{0,35}\text{Ca}_{1,01}\text{Mg}_{0,58}\text{Na}_{2,46}\text{K}_{0,65}\text{Si}_{29,95}\text{Al}_{7,16}\text{O}_{72}$
3977b	$\text{Fe}_{0,65}\text{Ca}_{0,84}\text{Mg}_{0,67}\text{Na}_{2,6}\text{K}_{0,81}\text{Si}_{29,6}\text{Al}_{7,18}\text{O}_{72}$
3978	$\text{Fe}_{0,22}\text{Ca}_{0,20}\text{Mg}_{0,37}\text{Na}_{4,69}\text{K}_{0,70}\text{Si}_{30,71}\text{Al}_{6,72}\text{O}_{72}$

A partir de las formulas teóricas se determinó para cada muestra la relación Si/Al. Los valores se muestran en la tabla 5.1.1.4. De los mismos, se observa que los datos están en concordancia con la bibliografía que sugiere que la relación Si/Al para zeolitas naturales se encuentra en el rango de 4 a 6 (*Gottardi, 1988*). Cabe mencionar que los resultados se corresponden con los reportados en el capítulo 2 (Tabla 2.4.1)

Tabla 5.1.1.4: relación Si/ Al, para cada una de las muestras analizadas, determinada a partir de las formulas teóricas

Muestra	Relación Si/Al
3976a	4.26
3976b	4.00
3977a	4.18
3977b	4.12
3978	4.57

5.2- Mineralógica

5.2.1- Difracción de Polvos por Rayos X (DRX)

Se registraron diagramas DRX de las cinco muestras con el fin de determinar la estructura y el grado de pureza de las mismas. Además se

realizaron tratamientos térmicos registrando diagramas DRX “in situ” a cada temperatura para analizar la estabilidad estructural.

Las medidas se realizaron utilizando el equipo y las condiciones descritas en el Capítulo 4 ítem 2.

En las figuras de 5.2.1.1 a 5.2.1.5 se observan los espectros DRX “in situ”, para las muestras a temperatura ambiente y con tratamiento térmico desde 200° hasta 700° C.

Los diagramas de DRX muestran las reflexiones típicas de la especie clinoptilolita (CLI), de acuerdo al patrón PDF 79-1461, correspondiente a la fórmula $(Ca_{1.8}Mg_{0.16}Na_{4.24}K_{0.28})(Al_{8.16}Si_{27.84}O_{72})(H_2O)_{24.88}$, que se muestra en la figura 5.2.1.6, las señales de mayor intensidad se indican en la tabla 5.2.1.1

Los parámetros cristalográficos del patrón PDF 79-1461 son:

a : 17.62 Å, b : 17.90 Å, c : 7.403 Å, β : 116.52°

Grupo espacial: C2/m,

Sistema: Monoclínico

Adicionalmente a las señales típicas de CLI se identificó una mínima proporción de α cuarzo (microcristalino) PDF: 89-8935, con la señal de mayor intensidad en 26.6° de 2θ .

Del análisis de los difractogramas, surge que, todas las muestras mantienen su estructura hasta aproximadamente los 400°- 500° C, indicando, según la tabla 2.5.1 del capítulo 2, que todas las muestras analizadas se corresponden más adecuadamente a la especie CLI.

Como se observa en la figura 5.2.1.5, la muestra 3978 es la más estable de todas las analizadas, manteniendo su estructura inclusive a 700° C, lo cual está relacionado con la composición catiónica: elevado contenido de Na respecto a Ca (6.42 % de Na_2O , 0.42% de CaO). A pesar de mantener la estructura, el difractograma sufre un leve corrimiento en los valores de 2θ .

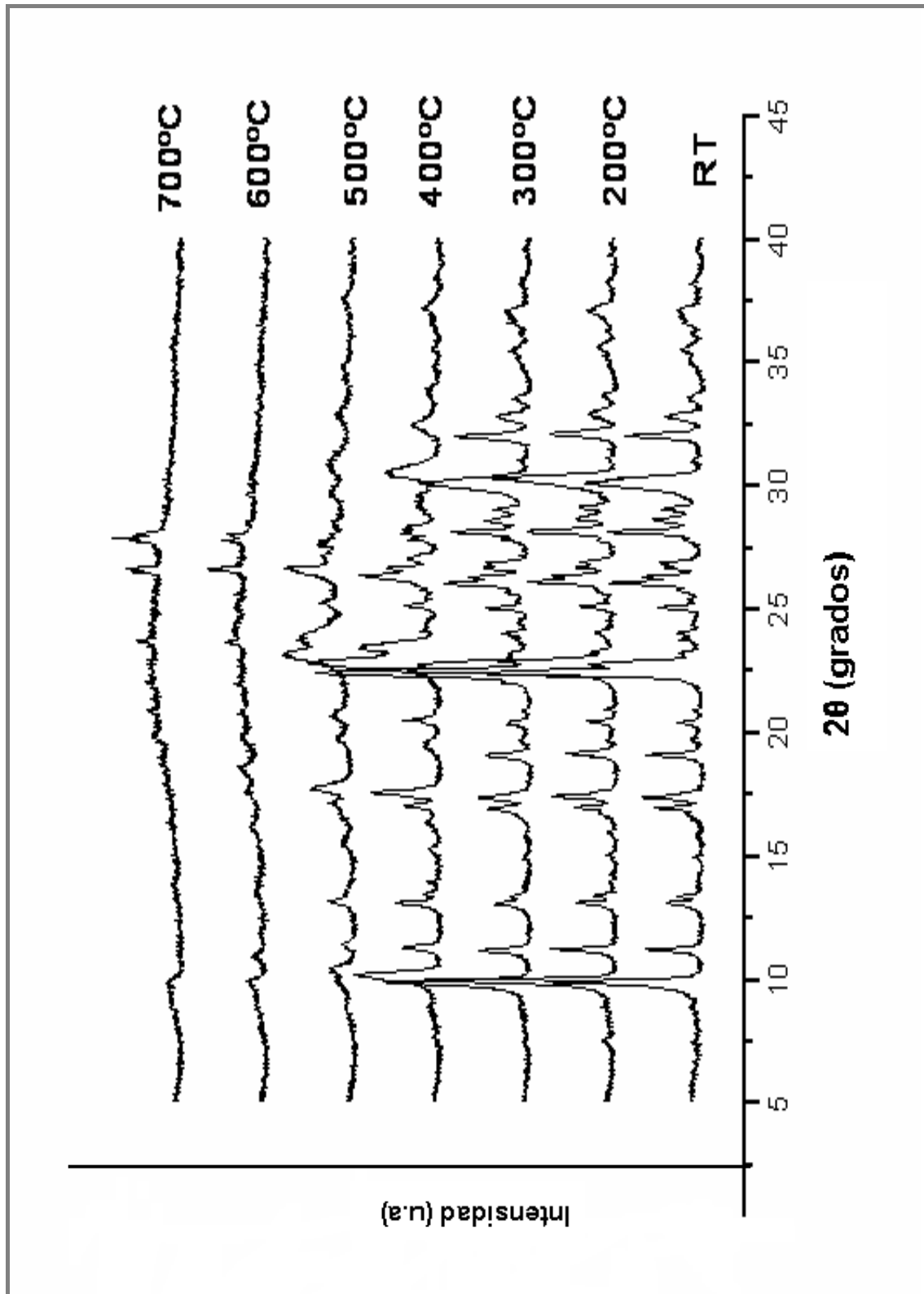


Figura 5.2.1.1: Diagramas DRX "in situ" de la muestra denominada 3976a durante el tratamiento térmico entre temperatura ambiente (RT) y 700°C.

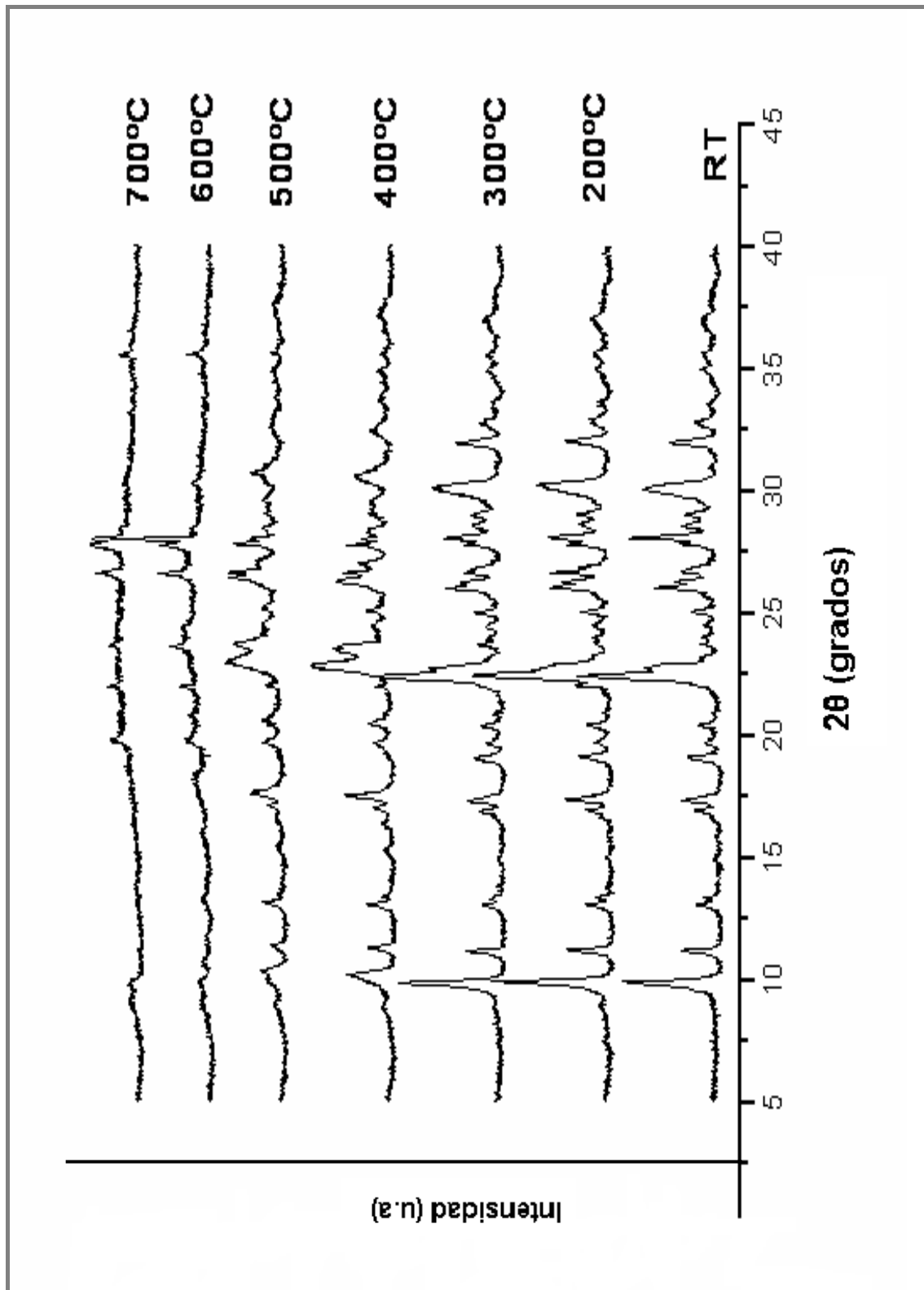


Figura 5.2.1.2: Diagramas DRX "in situ" de la muestra denominada 3976b durante el tratamiento térmico entre temperatura ambiente (RT) y 700°C.

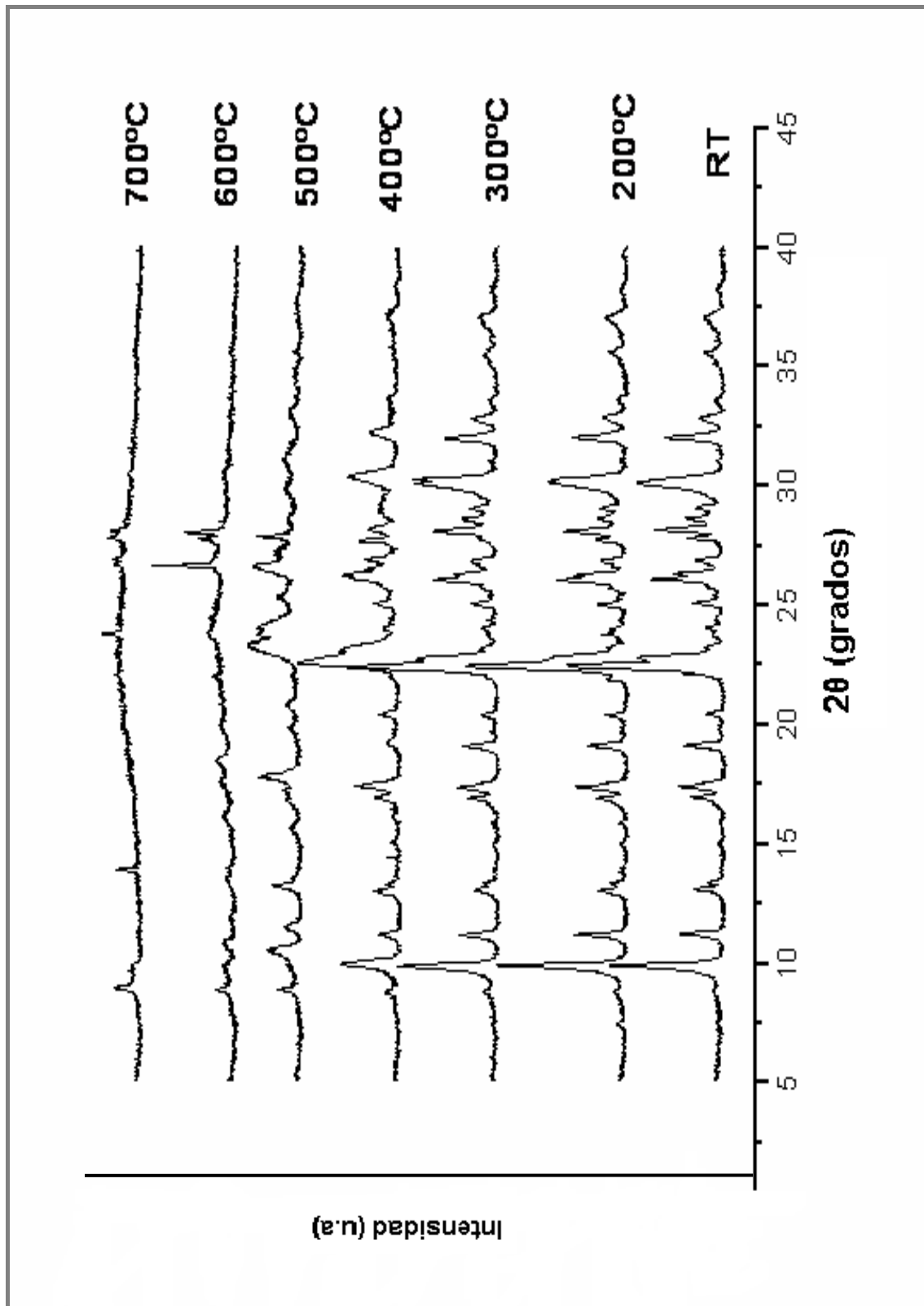


Figura 5.2.1.3: Diagramas DRX "in situ" de la muestra denominada 3977a durante el tratamiento térmico entre temperatura ambiente (RT) y 700°C.

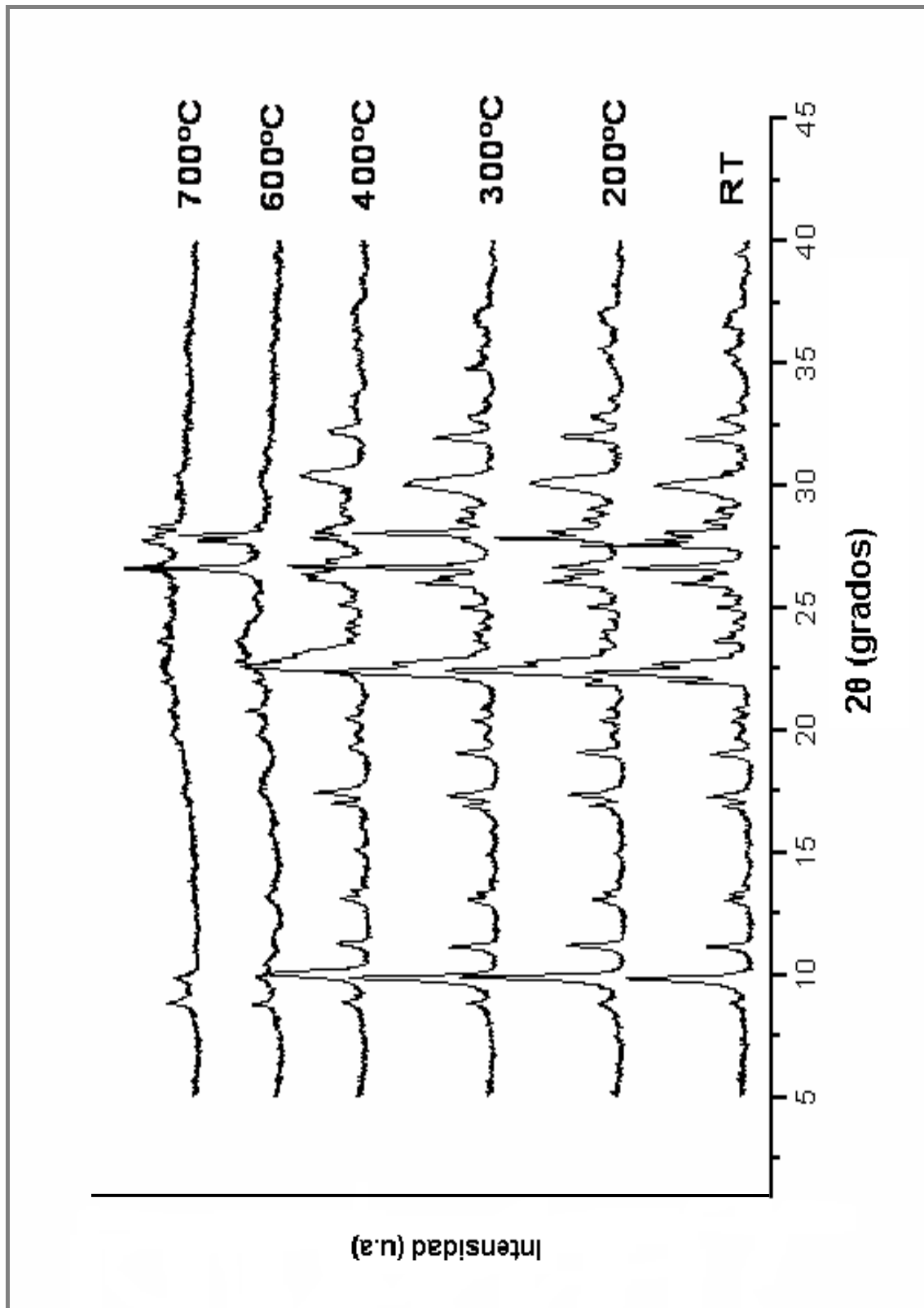


Figura 5.2.1.4: Diagramas DRX "in situ" de la muestra denominada 3977b durante el tratamiento térmico entre temperatura ambiente (RT) y 700°C.

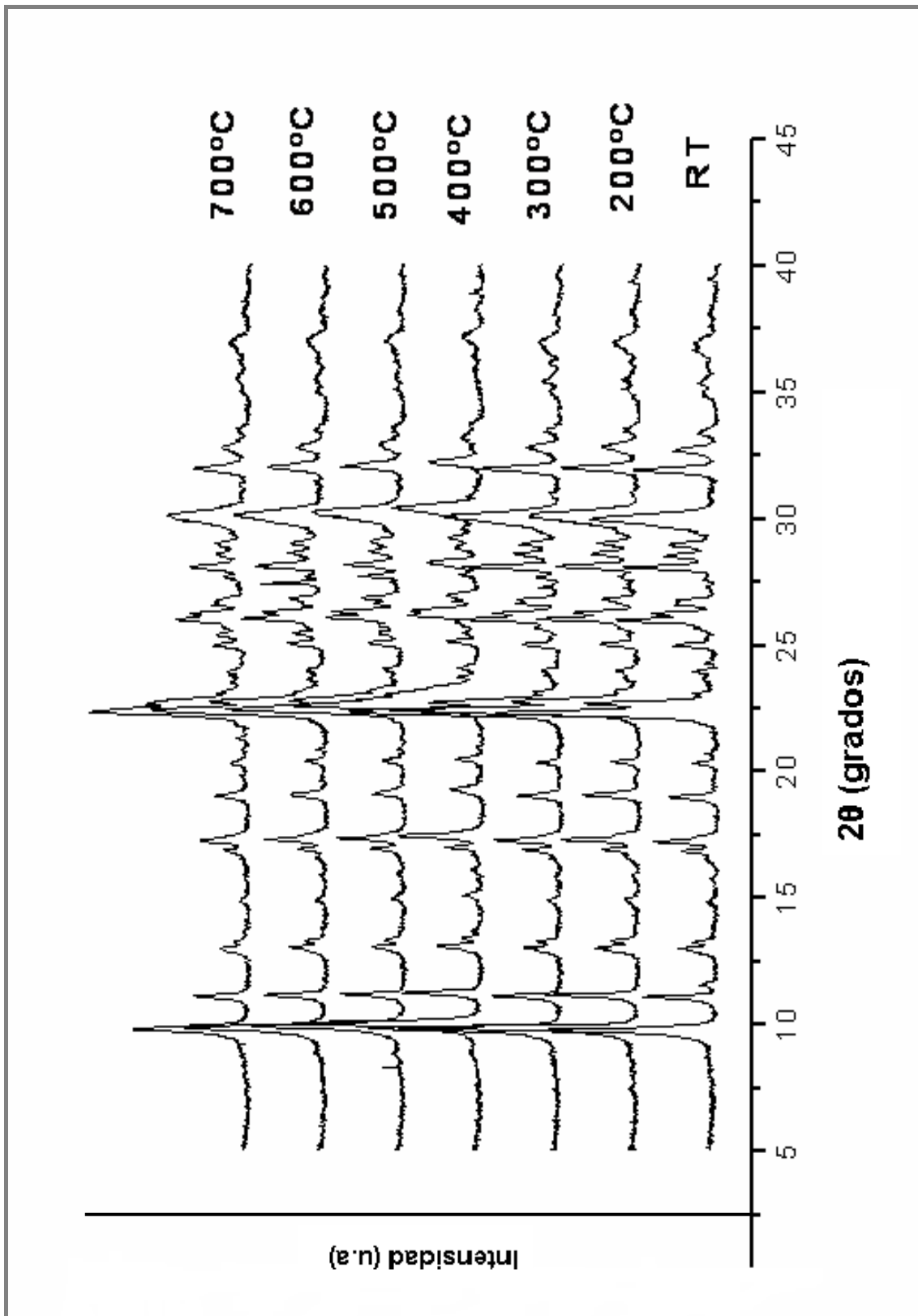


Figura 5.2.1.5: Diagramas DRX "in situ" de la muestra denominada 3978 durante el tratamiento térmico entre temperatura ambiente (RT) y 700°C.

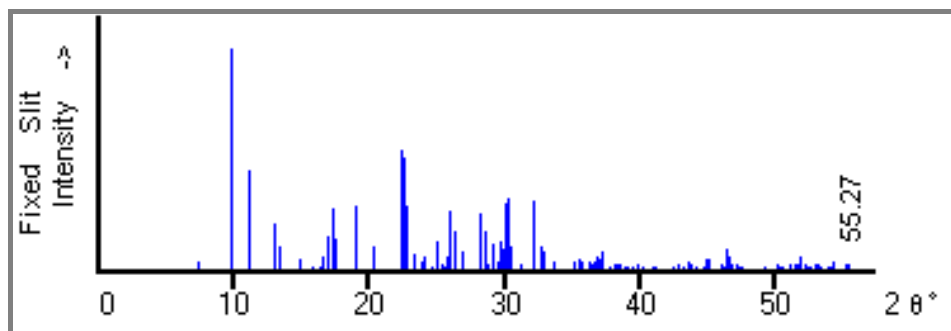


Figura 5.2.1.6: patrón de la CLI: PDF 79-1461

Tabla 5.2.1.1: picos representativos del patrón PDF 79-1461, utilizado en los diagramas de polvo por rayos X.

Patrón PDF 79-1461				
2θ	h	k	L	Int. relativa
9.874	0	2	0	100
11.210	2	0	0	39
13.356	0	0	1	7.5
19.091	1	3	1	44.8
26.898	0	0	2	7.3
30.064	1	5	1	21.9
32.067	5	3	0	25.6

Las restantes muestras (figuras 5.2.1.1 a 5.2.1.4) presentan una pérdida de la estructura alrededor de los 500°C. Esto se puede correlacionar con el contenido de calcio de las muestras, (3976a: 3.73%; 3976b: 2.76%; 3977a: 2.13% y 3977b: 1.77; % de CaO). De manera general el orden de estabilidad estructural es: 3976a < 3976b ≈ 3977a < 3977b < 3978 con temperaturas de descomposición de 400, 400-500, 600 y 700°C respectivamente.

5.2.2- Determinación de Parámetros de Celda de las muestras

Se determinaron los parámetros de celda a partir de los resultados de DRX. Para ello se utilizó el programa de cálculo UNITCELL, para las muestras tratadas a temperatura ambiente (RT), 200, 300 y 400° C.

Ha sido reportado en la literatura que la estructura de la CLI cambia de monoclinica a triclinica alrededor de 450° C, (*Tsitsishvili, 1992*). Sin embargo,

no se ha confirmado fehacientemente la existencia de dicha transformación, y en el presente estudio no se ve reflejada por cambios apreciables mediante DRX. No obstante, no se realizaron los cálculos de parámetros cristalográficos para temperaturas superiores a los 400° C.

Para los cálculos se utilizaron los picos más representativos de las muestras, correspondientes a los valores (h, k, l) de la tabla 5.2.1.1.

A partir de los resultados y dada la proximidad en el comportamiento térmico de las muestras 3976b y 3977a y b, sólo se indican los valores obtenidos para los contenidos extremos en elementos alcalino (Na) y alcalino-térreo (Ca), correspondientes a las muestras 3978 y 3976a (CLI rica en Na y Ca respectivamente).

En las tablas 5.2.2.1 y 5.2.2.2 se presentan los datos obtenidos para las muestras con mayor contenido de calcio (3976a) y con el mayor contenido de sodio (3978), respectivamente. Los mismos resultados se presentan en las figuras 5.2.2.1 y 5.2.2.2 para los parámetros *a*, *b* y *c*.

El análisis de la variación del volumen de las celdas revela una ligera disminución para las muestras tratadas térmicamente a 200°C. Este resultado se encuentra en coincidencia con los datos de literatura, habiéndose reportado una disminución de hasta el 8% en el rango 200-300°C (*Bish, 1984*).

Una mayor constancia en el volumen se observa en la muestra con mayor contenido de sodio, es decir la que resulta estructuralmente más estable, de acuerdo a lo observado en el análisis por DRX.

Tabla 5.2.2.1: Parámetros de celda para la muestra 3976a determinados a partir del patrón PDF 79-1461 con el programa UNITCELL.

Parámetros	Temperatura			
	RT	200°C	300°C	400°C
<i>a</i>	17.67 ± 0.05	17.7 ± 0.1	17.8 ± 0.1	17.9 ± 0.8
<i>b</i>	17.89 ± 0.01	17.75 ± 0.04	17.74 ± 0.04	17.7 ± 0.2
<i>c</i>	7.41 ± 0.02	7.43 ± 0.06	7.46 ± 0.07	7.7 ± 0.4
β	116.3 ± 0.3	116.8 ± 0.8	117.3 ± 0.9	119 ± 4
volumen	2098 ± 8	2084 ± 12	2117 ± 17	2121 ± 18

Tabla 5.2.2.2: Parámetros de celda para la muestra 3978 determinados a partir del patrón PDF 79-1461 con el programa UNITCELL.

Parámetros	Temperatura			
	RT	200°C	300°C	400°C
<i>a</i>	17.70 ± 0.02	17.72 ± 0.08	17.67 ± 0.08	17.6 ± 0.1
<i>b</i>	17.95 ± 0.07	17.93 ± 0.02	17.87 ± 0.02	17.67 ± 0.04
<i>c</i>	7.40 ± 0.01	7.45 ± 0.04	7.56 ± 0.03	7.38 ± 0.06
β	116 ± 1	116.6 ± 0.5	118.2 ± 1.5	116.4 ± 0.9
volumen	2118 ± 34	2115 ± 12	2113 ± 21	2057 ± 11

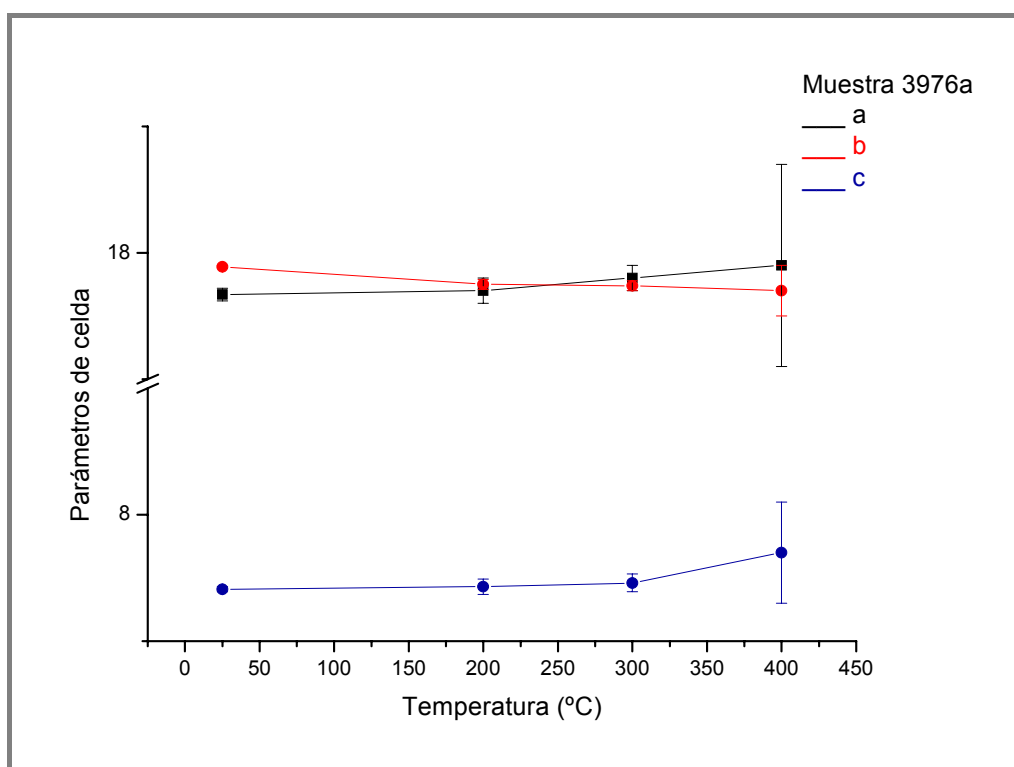


Figura 5.2.2.1: parámetros a, b y c en Å para la muestra con mayor contenido de Ca

El análisis químico reveló que el contenido en K permanece prácticamente invariable. En tal sentido, este elemento juega un rol importante en la estructura cristalina de la CLI (Popov, 2011). En primer lugar, dado que ocupa una posición casi central en el canal C, cumple una función de sostén estructural

inhibiendo el colapso de la red por efecto de la temperatura (Kudoh, 1983). Estos autores estudiaron mediante DRX, una clinoptilolita enriquecida con K^+ y calentada hasta $300^{\circ}C$, observando solo una pequeña contracción de la estructura (Volumen de celda antes del calentamiento 2132 \AA^3 , después del calentamiento 2012 \AA^3).

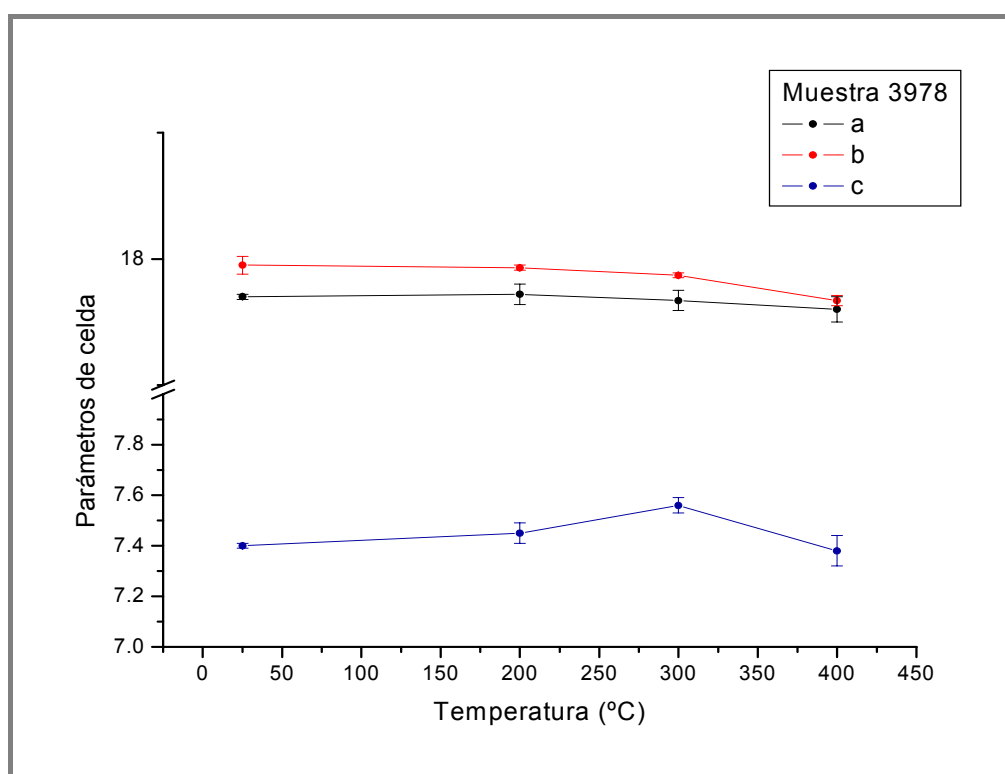


Figura 5.2.2.2: Parámetros a, b y c en Å para la muestra con mayor contenido de Na.

Del análisis de los datos de las tablas 5.2.2.1 y 5.2.2.2, se observan leves cambios en las dimensiones de celda, en coincidencia con la literatura (Armbruster, 1993). Para la muestra rica en Ca, la variación puede atribuirse, a los cambios ocasionados por la proximidad a la temperatura de colapso de la red.

La relación Si/Al influye en la estabilidad de las muestras de dos formas diferentes: en primer lugar se ve afectada por el número y tipo del catión intercambiable (catión monovalente: Na^+ . o divalente como Ca^{2+}) y en segundo lugar la prevalencia de enlaces Al-O-Si respecto a enlaces Si-O-Si produce

inestabilidad estructural (Sternik, 2011). En efecto, la muestra 3978, con mayor relación Si/Al y menor contenido de Ca, es la que presenta mayor estabilidad térmica. Estos resultados se encuentran en concordancia con los datos de literatura reportados en el Capítulo 2, tabla 2.5.1.

5.2.3- Espectroscopía Vibracional por FTIR

Aunque cada zeolita presenta un espectro típico, se encuentran características espectrales comunes para zeolitas del mismo grupo estructural y que contienen el mismo tipo de subunidades estructurales.

La asignación de las bandas vibracionales expresadas en números de onda en cm^{-1} , se realiza en base a las unidades estructurales básicas que forman el esqueleto de las zeolitas. Dichos modos vibracionales pueden clasificarse en:

- Vibraciones internas de los tetraedros, que son insensibles a las modificaciones estructurales.
- Vibraciones principalmente relacionadas a enlaces entre tetraedros, las cuales son sensibles a la topología estructural y a la presencia de clusters de tetraedros simétricos. No se asignan vibraciones individuales para los grupos SiO_4 y AlO_4 , sino a los enlaces TO_4 y T-O, de forma tal que las frecuencias de vibración representan un promedio de la composición Si/Al y de las características del enlace central T.

Los espectros de infrarrojo (FTIR) de las muestras se aprecian en las figuras 5.2.3.1 a 5.2.3.5. Los mismos fueron realizados en el equipo y las condiciones descritas en el Capítulo 4 ítem 4.

En los espectros obtenidos, se presentan bandas en zonas típicas:

- $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$, asignables a los estiramientos OH, en particular agua de coordinación de las especies catiónicas en interacción con la red covalente, dando lugar a puentes de H de diferente magnitud.
- 1600 cm^{-1} atribuida a las deformaciones angulares de la molécula de agua.
- $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a los unidades estructurales en las que participan los grupos tetraédricos TO_4 .

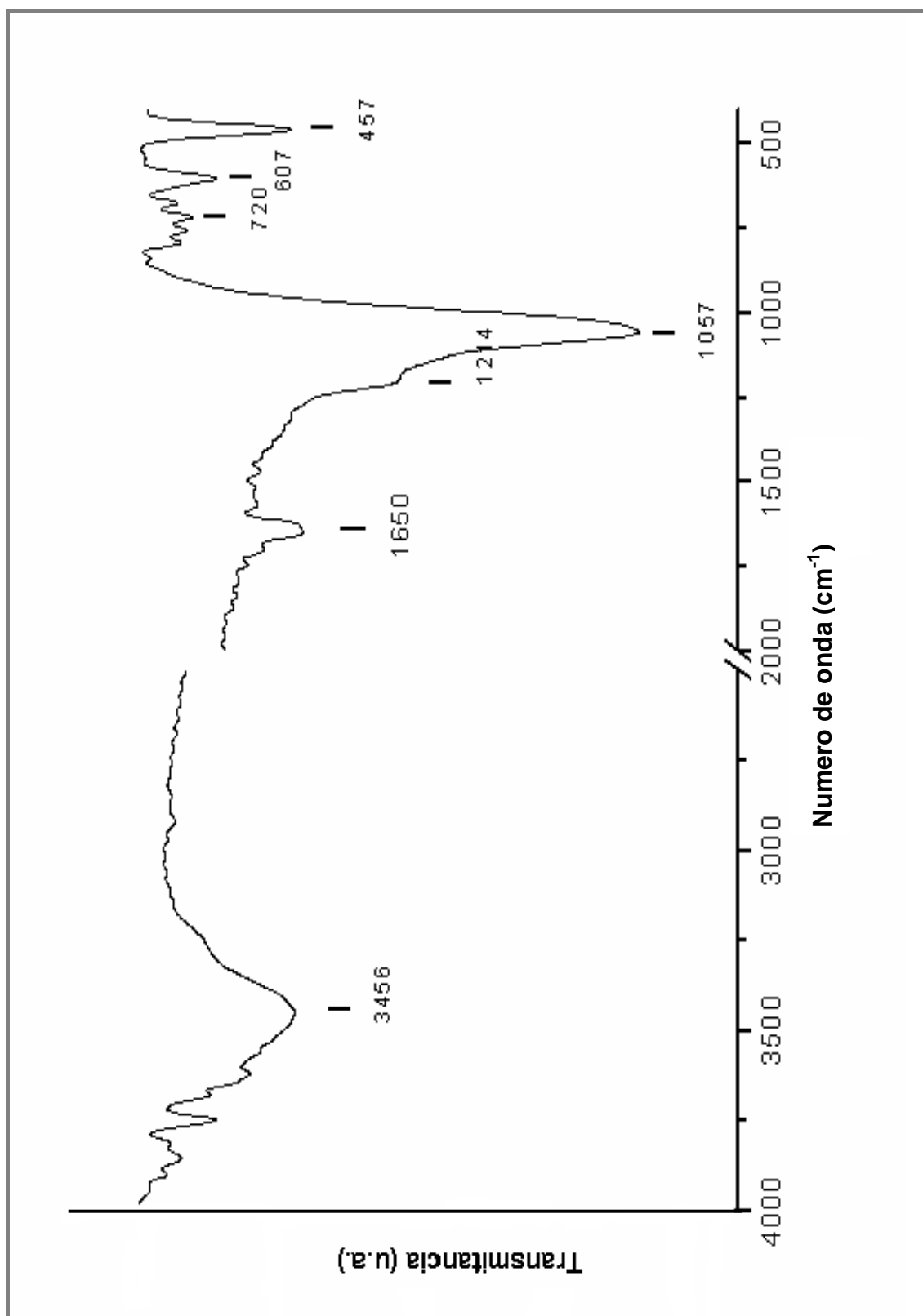


Figura 5.2.3.1: Espectro de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) para la muestra 3978.

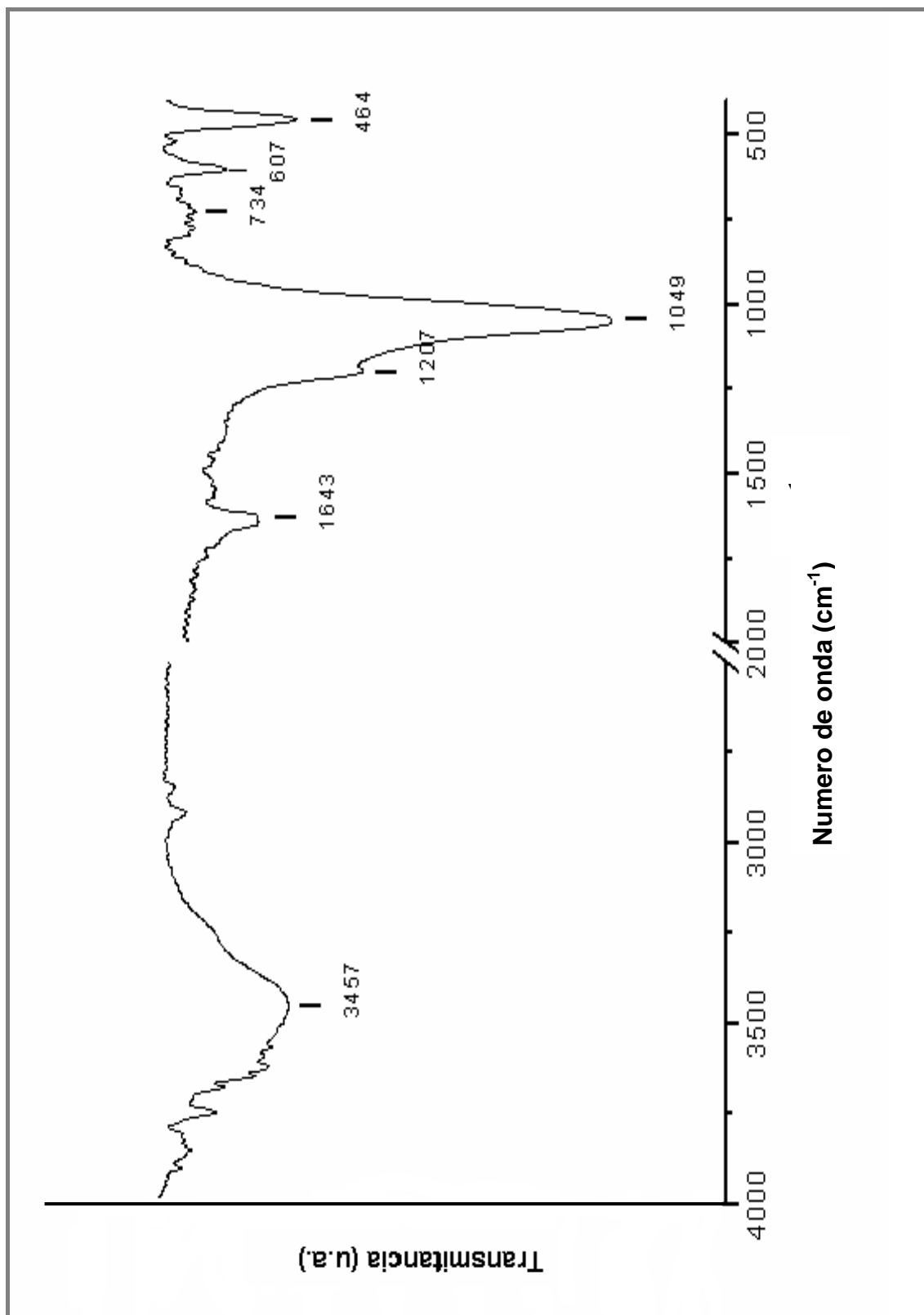


Figura 5.2.3.2: Espectro de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) para la muestra 3976a.

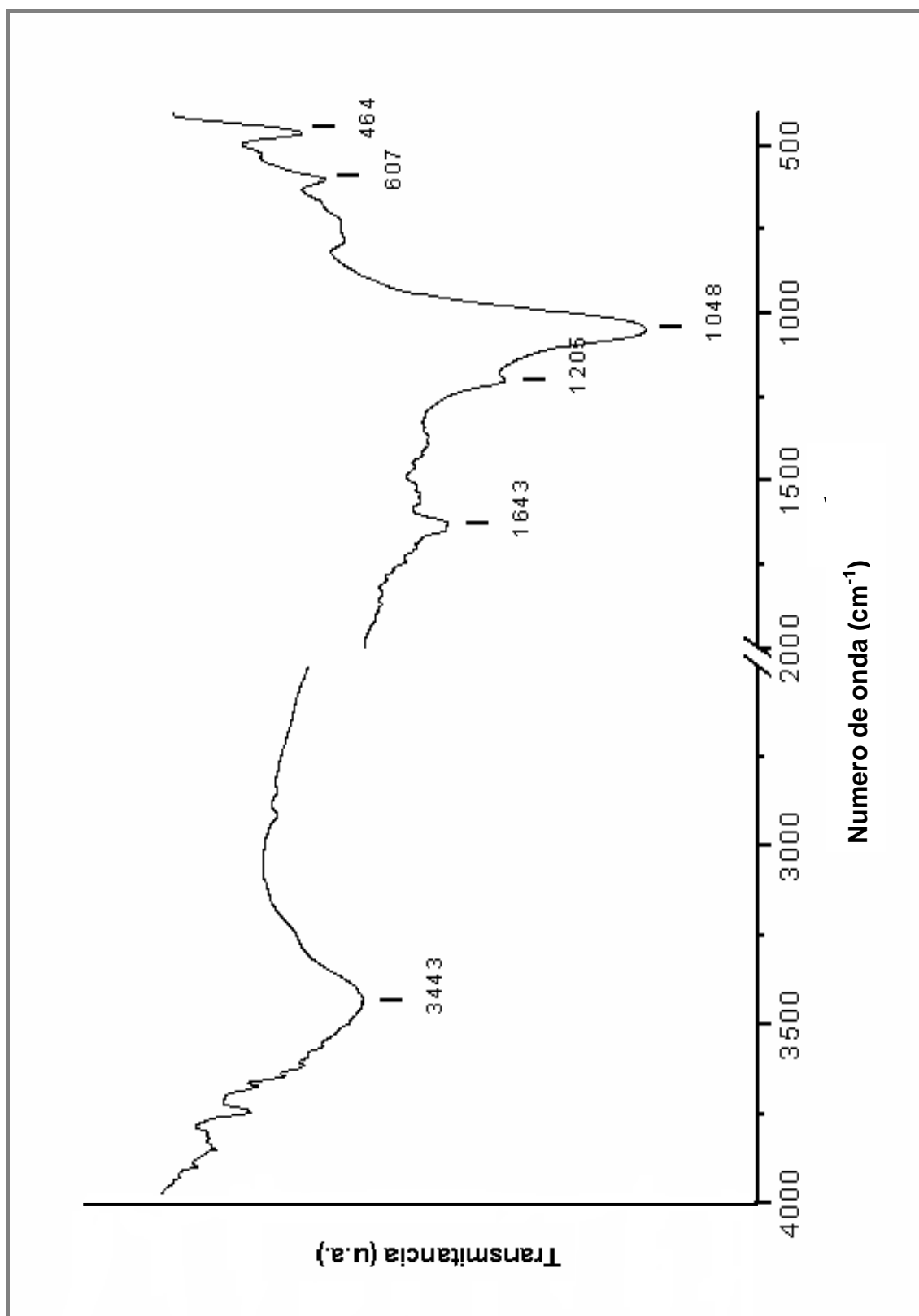


Figura 5.2.3.3: Espectro de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) para la muestra 3976b.

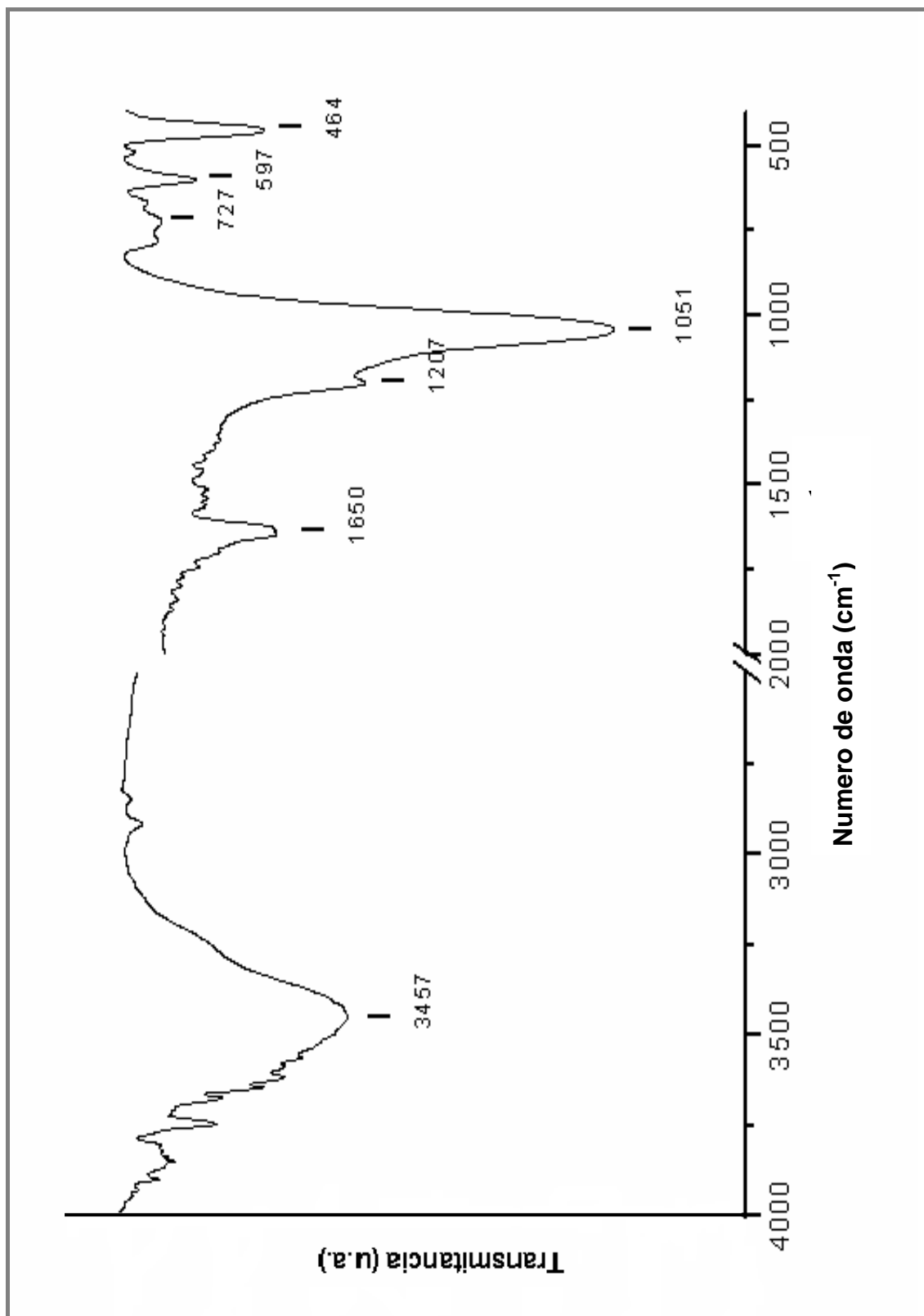


Figura 5.2.3.4: Espectro de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) para la muestra 3977a.

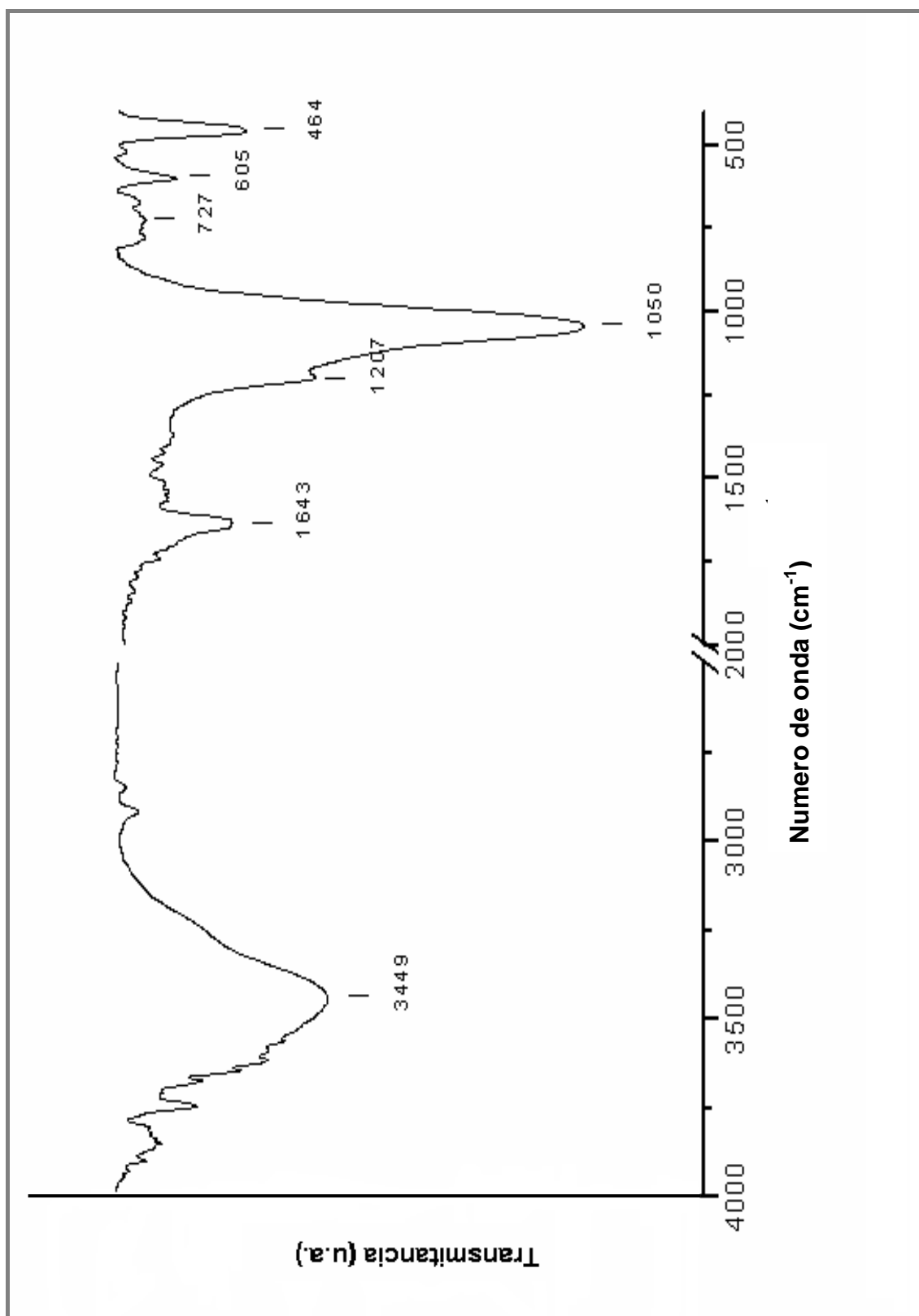


Figura 5.2.3.5: Espectro de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) para la muestra 3977b.

- Por debajo de 700 cm^{-1} se observan las libraciones de las moléculas de agua así como las deformaciones angulares de las unidades tetraédricas (Rodríguez- Fuentes, 1998).

Si bien los espectros de HEU y CLI son muy similares, la literatura reporta que la banda de máxima intensidad se desplaza desde 1035 cm^{-1} para HEU hacia 1074 cm^{-1} para CLI, dependiendo del contenido de Ca^{2+} (Tsitsishvili, 1992). Las posiciones de dicha banda para las muestras analizadas se indican en la tabla 5.2.3.1. Como puede observarse, la banda en la zona de 1000 cm^{-1} se desplaza hacia mayores frecuencias a medida que el contenido de iones sodio aumenta (en la tabla de izquierda a derecha).

Tabla 5.2.3.1: Bandas de los enlaces T-O para las muestras en estudio

3976a	3976b	3977a	3977b	3978
1049 cm^{-1}	1048 cm^{-1}	1051 cm^{-1}	1050 cm^{-1}	1057 cm^{-1}

La espectroscopía FTIR también resulta de utilidad en los casos en los que se presentan impurezas no detectables por otras técnicas (como DRX), por ejemplo carbonatos (especies minerales a las que las zeolitas pueden encontrarse asociadas). Por consiguiente, la ausencia de bandas en la región $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ corrobora la ausencia de carbonatos de modo que las especies divalentes no se encuentran asociadas a los mismos.

5.2.4- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS)

Para determinar la morfología de las muestras, se utilizó la técnica de Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La morfología típica para las muestras analizadas se observa en la micrografía de la figura 5.2.4.1 correspondiente a la muestra 3978. Se aprecia una distribución relativamente uniforme de los cristales tabulares. Un comportamiento similar se observó en las restantes muestras analizadas.

Si bien es difícil diferenciar claramente entre CLI y HEU mediante esta técnica, algunos estudios han demostrado que la morfología de las zeolitas de la serie HEU-CLI puede correlacionarse con la composición química (contenidos de iones mono y divalentes), manifestándose tabulares las ricas en sodio, como cajas rectangulares (coffin shaped) las ricas en calcio y en forma de listones las ricas en potasio (Rodríguez- Fuentes, 1985). Por consiguiente la morfología de la figura 5.2.4.1, se corresponde más adecuadamente con la especie CLI en su manifestación tabular.

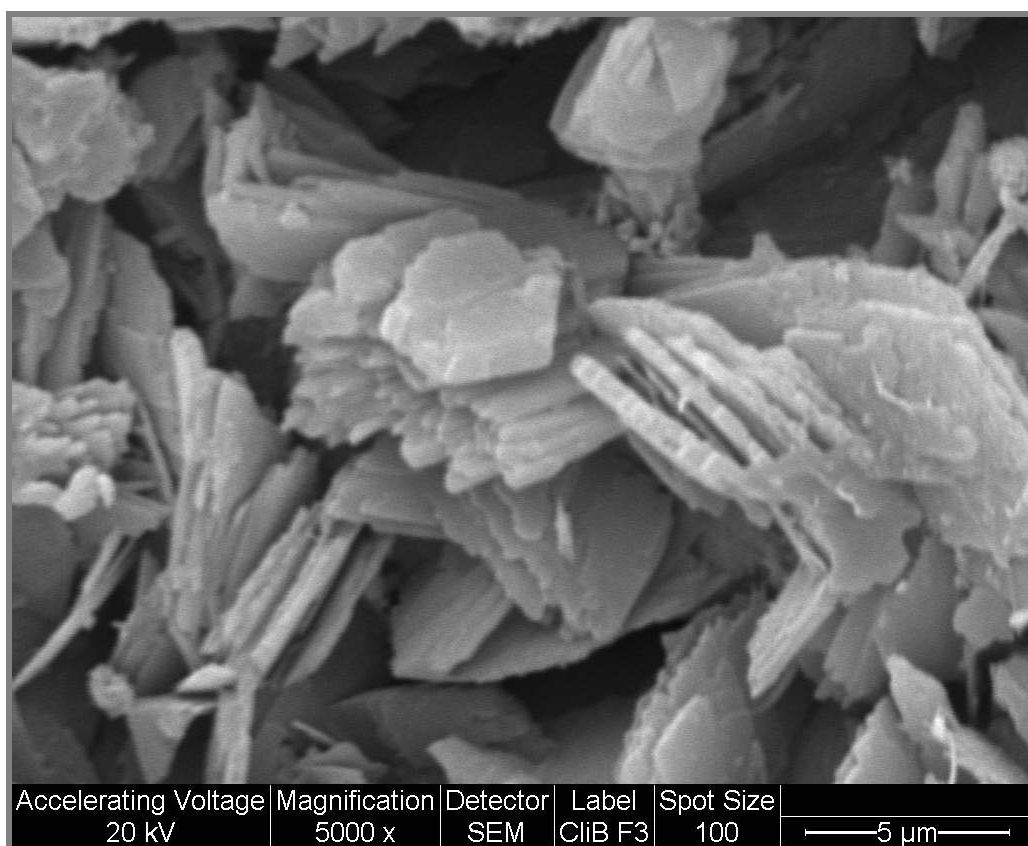


Figura 5.2.4.1: Micrografía electrónica de barrido de la muestra 3978.

Asimismo, las muestras fueron analizadas por análisis químico semi-cuantitativo EDS.

Para la muestra con mayor contenido de sodio, la relación Si/Al varía según la técnica empleada resultando 4,5 (análisis químico masico por ICP) y 4,0 (según la técnica superficial por EDS). Sin embargo se observa un sustancial incremento en el contenido de Fe de 0,45% (ICP) a 1,71% (EDS)

expresado como elemento. Este resultado corrobora la suposición relacionada a la presencia de fases de hierro oxidado a nivel superficial. La diferencia puede atribuirse a la solubilización de fases de hierro, con procesos de oxidación e hidrólisis, conducentes a la precipitación de fases amorfas depositadas superficialmente. La tabla 5.2.4.1 muestra los resultados obtenidos en tanto que la figura 5.2.4.2 corresponde al espectro EDS de la muestra que se ha seleccionado para utilizar en este trabajo de tesis.

Tabla 5.2.4.1: Datos obtenidos por análisis semicuantitativo EDS para la muestra rica en Na.

Elemento	p/p %
O	44.97
Na	5.98
Mg	0.98
Al	8.60
Si	35.07
S	0.70
K	1.47
Ca	0.53
Fe	1.71
Total	100

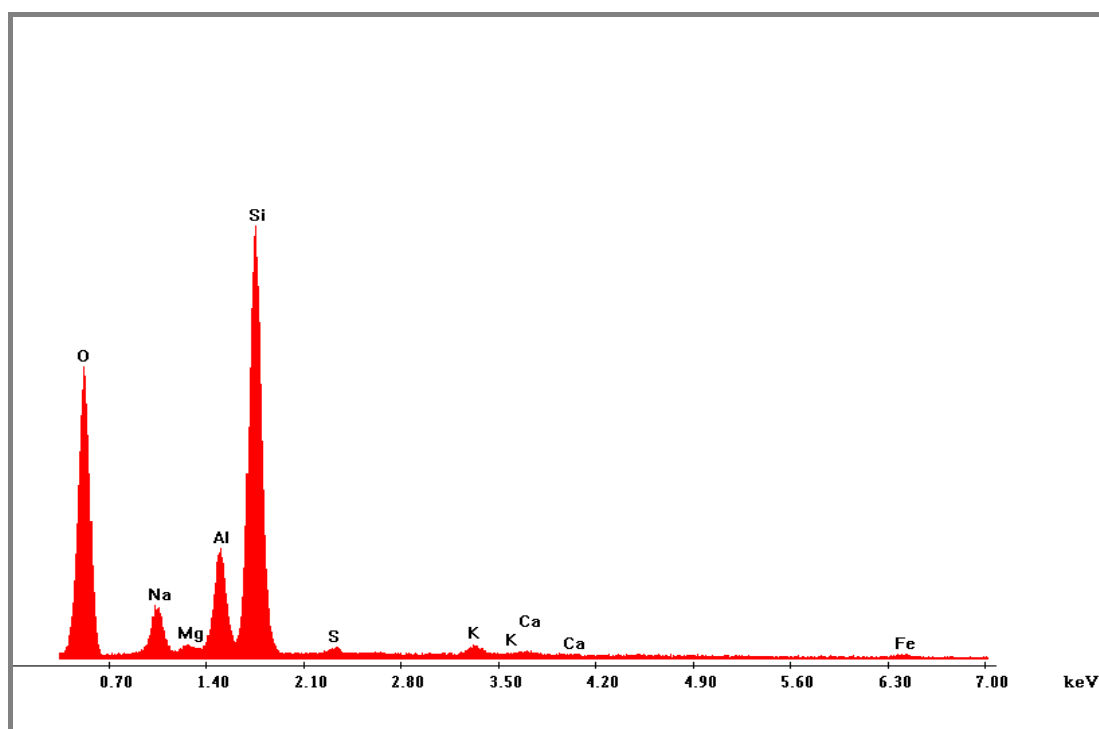


Figura 5.2.4.2: Espectro obtenido mediante la técnica EDS para la muestra rica en Na.

5.2.5- Estudio térmico

La figura 5.2.5.1 corresponde al diagrama termogravimétrico (TGA) de la muestra rica en sodio, identificada con el número 3978. Se observa una importante pérdida de masa hasta los 500 °C correspondiente a la pérdida de agua coordinada a los iones intra-red. Sin embargo se observa un ligero incremento entre 500 y 700°C, el cual podría asociarse al inicio de procesos de cristalización de nuevas especies oxídicas en superficie.

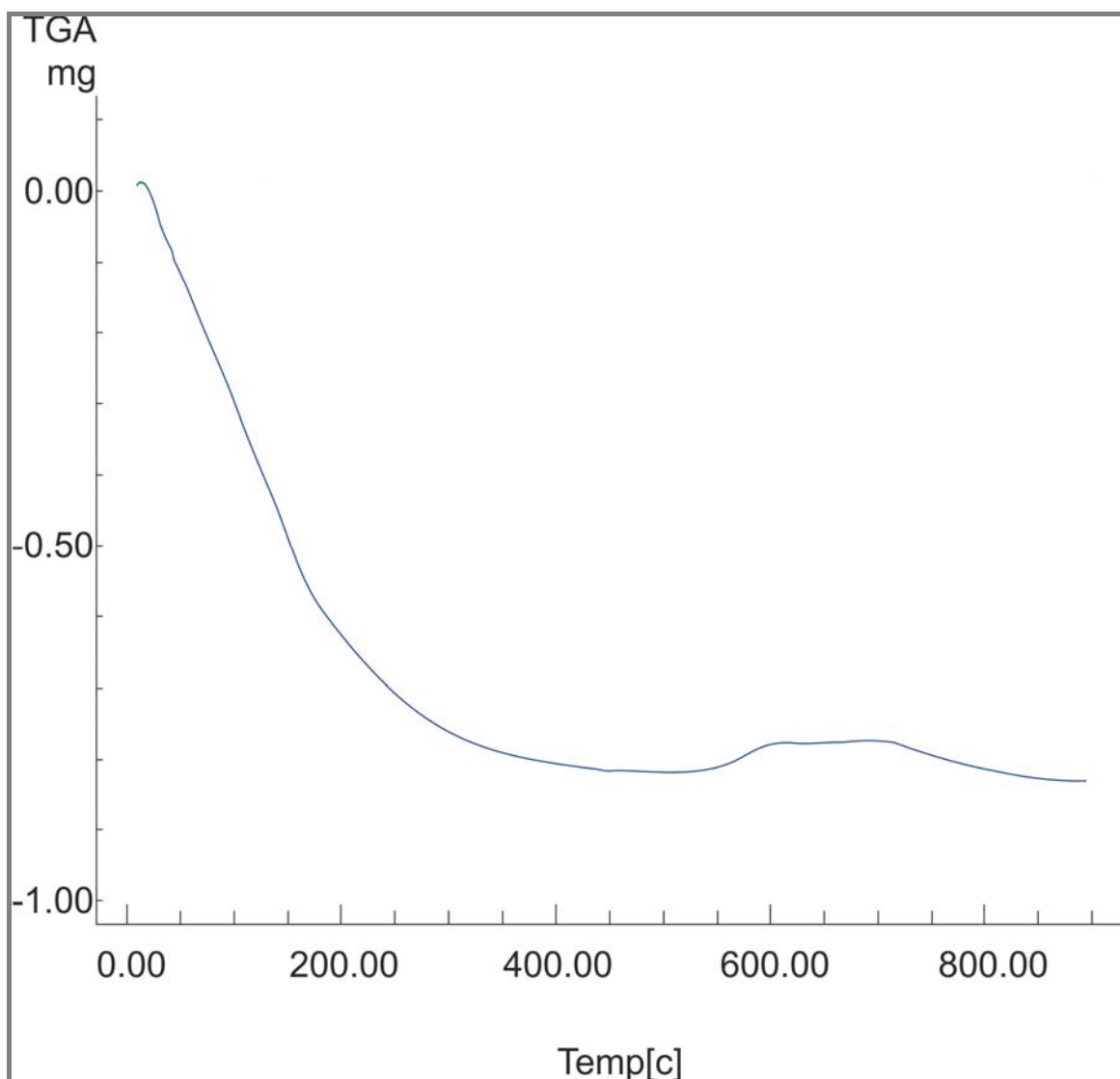


Figura 5.2.5.1: Diagrama termogravimétrico (TGA) para la muestra rica en sodio, 3978.

Por otra parte, el diagrama térmico diferencial (DTA), mostrado en la Figura 5.2.5.2 revela un marcado efecto endotérmico en el rango 50-600°C, en concordancia con la bibliografía. (Alver, 2010). Dicho efecto muestra una ligera variación alrededor de 170°C, indicando dos tipos de procesos de liberación de agua, los que podrían asociarse a agua absorbida y adsorbida (a baja temperatura) y agua de coordinación (a la mayor temperatura, dado que supone la ruptura de los puentes de H). La probable señal exotérmica en la zona de 800°C se relaciona a la formación de nuevas fases luego del colapso de la red.

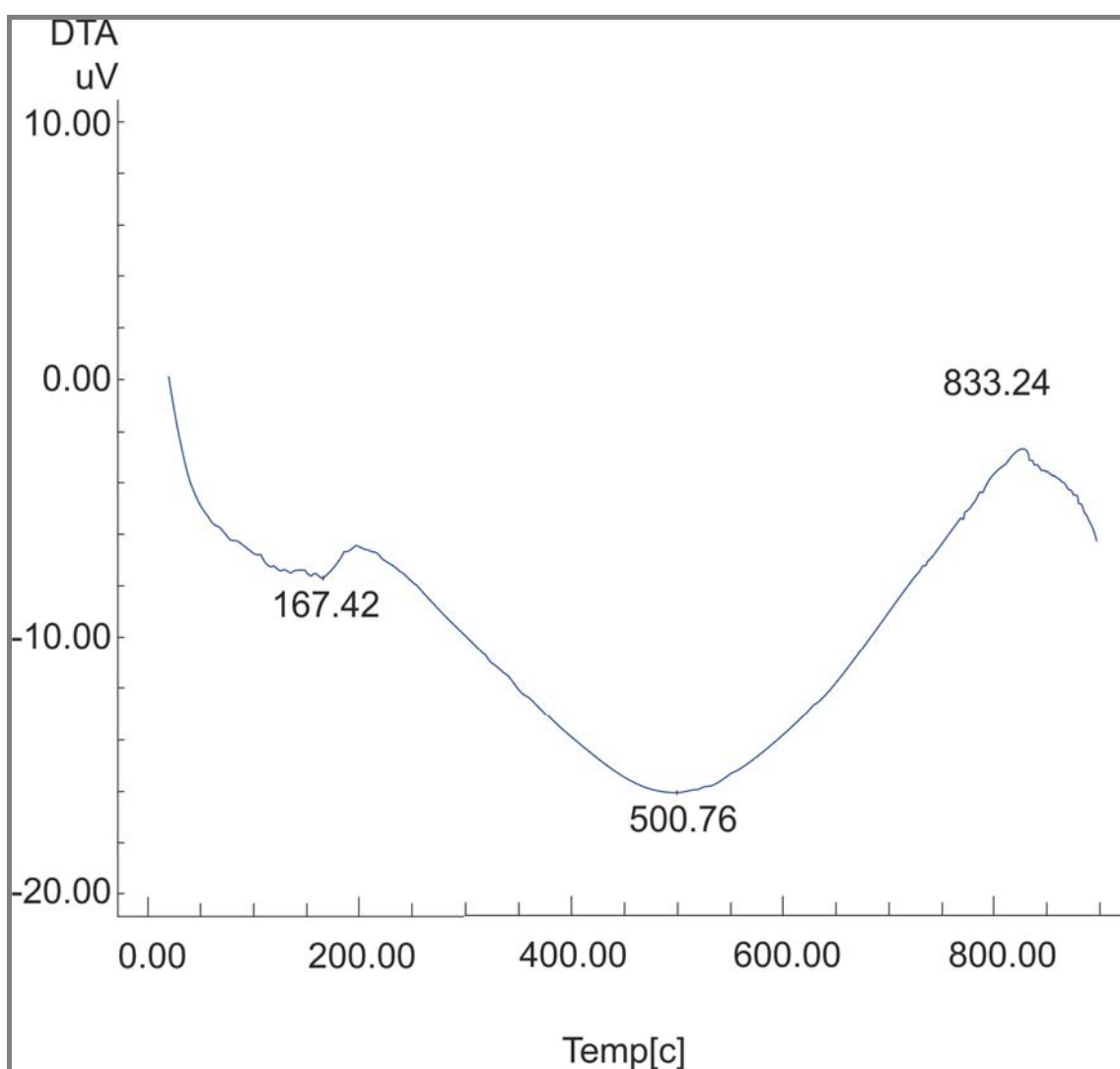


Figura 5.2.5.2: Diagrama termodiferencial (DTA) para la muestra rica en sodio, 3978.

5.3- Análisis global de los resultados

Con el objeto de seleccionar una muestra para la realización del presente trabajo de tesis, se han considerado los datos químicos y en particular la estabilidad de la especie zeolítica, y se ha optado por la muestra 3978. Las medidas de superficie BET indican para la misma una superficie específica de $8,5 \text{ m}^2/\text{g}$, resultando predominantemente mesoporosa (reporte adjunto)

Sin embargo, resulta interesante analizar todas las muestras estudiadas desde el punto de vista de la génesis del mineral. Para ello se utilizó el gráfico de la figura 5.3.1 en la que se representan valores de $\text{Ca}+\text{Mg}$ vs Si/Al . En el mismo se han ubicado los datos químicos obtenidos.

Dicho gráfico, reportado en la literatura (Tsitsishvili, 1992) ha sido elaborado a partir de la recopilación de datos experimentales (Mumpton, 1960 (M), Boles, 1972 (B), Alietti, 1972 (A), Mason y Sand, 1960 (M&S), etc.) para CLI y HEU naturales. El mismo resulta útil para diferenciar entre las fases de la serie HEU o CLI, según el contenido de silicio y la presencia de la especie divalente

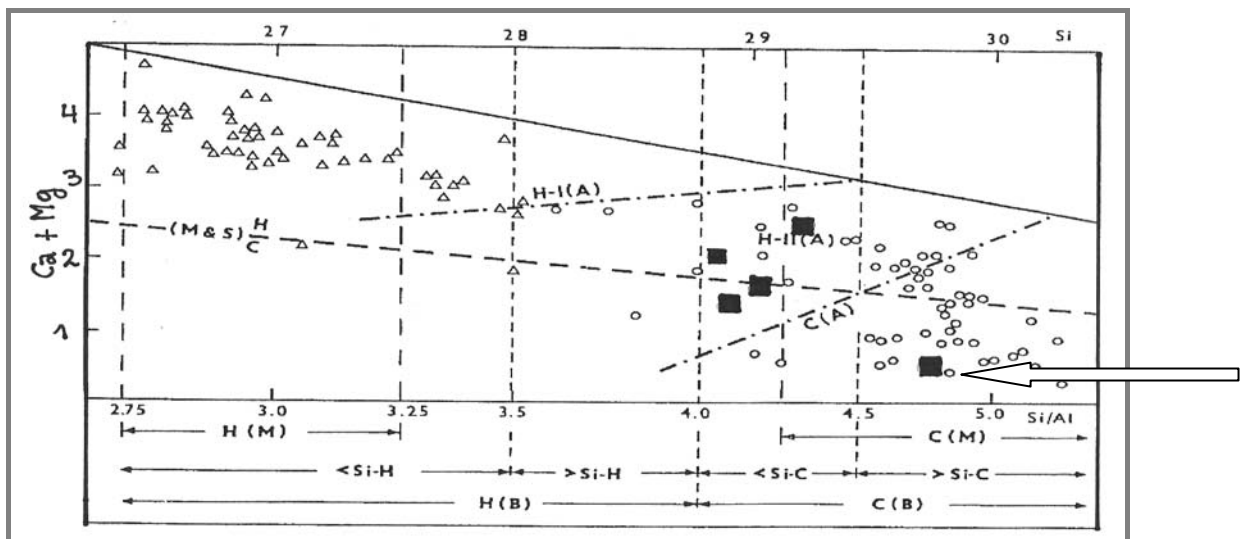


Figura 5.3.1: Composición química de HEU-CLI (Tsitsishvili et al, 1992), incluyendo los datos experimentales obtenidos en este trabajo (*). Con la flecha se indica la muestra seleccionada.

El estudio realizado es también de interés geoquímico, sugiriendo posibles condiciones genéticas para las tobas zeolitizadas de la zona de estudio. Es así

posible indicar que la composición del material piroclástico y del medio salino han influido en las proporciones relativas de los cationes Ca y Na y por consiguiente de las relaciones Si/Al.

Es también evidente que el contenido de divalentes (particularmente calcio) en todas las muestras analizadas ha resultado insuficiente para la evolución de la red hacia una HEU, propiciando la formación selectiva de CLI rica en Ca en algunos sectores del depósito mineral y de una CLI rica en monovalentes, particularmente sodio, en otros. De este modo, por las relaciones entre Ca y Na como cationes de intra-red, es posible establecer que las especies minerales estudiadas se encuentran comprendidas en el rango Ca-CLI y CLI (Figura 5.3.1).

Por lo expuesto a lo largo de este capítulo, podemos concluir que la muestra seleccionada para la realización de los ensayos indicados en los capítulos siguientes es una CLI sódica.

Para corroborar la química del material seleccionado, se realizaron análisis adicionales. Los mismos permitirán obtener un promedio en las concentraciones de las especies iónicas involucradas. Los datos obtenidos se indican en la tabla 5.3.1 y la fórmula mínima promedio que resultó **Fe_{0,26}Ca_{0,71}Mg_{0,42}Na_{4,75}K_{0,74}Si_{29,62}Al_{6,18} O₇₂**, la cual será utilizada en los ensayos a realizar.

Tabla 5.3.1: Análisis químicos para varias muestras de la especie 3978

Especies mayoritarias	3978	3978 ^a	3978B	3978C	3978D	PROMEDIO
SiO ₂	62,74	61,8	61,1	61,8	60,9	61,7
Al ₂ O ₃	12,51	11,75	11,8	12,65	12,6	12,3
Fe ₂ O ₃	0,64	0,67	0,86	0,63	0,69	0,7
CaO	0,42	1,55	2,21	0,77	1,75	1,34
MgO	0,55	0,55	0,63	0,53	0,58	0,57
Na ₂ O	6,43	5,66	5,87	5,67	6,27	5,98
K ₂ O	1,2	1,16	1,19	1,14	1,32	1,2
TiO ₂	0,12	0,12	0,14	0,12	0,13	0,13
MnO	0,01	0,01	0,02	<0,01	0,01	0,01
P ₂ O ₅	0,03	<0,01	0,02	0,01	<0,01	0,02

5.4- Bibliografía

- ❖ **Alietti A., 1972.** Am. Miner., 57, 1448.
- ❖ **Alver B., Sakizci M, Yörükoğullari E., 2010.** Investigation of clinoptilolite rich natural zeolites from Turkey: a combined XRF, TG/DTG, DTA and DSC study. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, Vol. 100 Issue 1, p19.
- ❖ **Armbruster T, 1993.** Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: Single-crystal X-ray study of Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100 K, American Mineralogist, 78, 260.
- ❖ **Bish, D.L., 1984.** Effects of exchangeable cation composition on the thermal expansion/contraction of clinoptilolite. Clays and Clay Minerals, 32, 444.
- ❖ **Boles J.R., 1972.** Am. Miner., 57, 1463.
- ❖ **Gottardi G, Alberti A., 1988.** Occurrences, Properties and Utilization of Natural Zeolites, D. Kalló and H. S. Sherry (eds), (Akademiai Kiadó, Budapest), 223.
- ❖ **Kudoh Y., Takéuchi Y., 1983.** Thermal stability of clinoptilolite: the crystal structure at 350°C, Mineralogical Journal, vol 11, N° 8, 392.
- ❖ **Mason B., Sand L.B., 1960.** Am. Miner., 45, 341.
- ❖ **Mumpton F.A., 1960.** Am. Miner., 45, 351.
- ❖ **Popov V., Il'icheva N., Stepina I., Maslova K., 2011.** Influence of the potassium and ammonium ion concentrations on the selective sorption of Cs by illite and clinoptilolite, Radiochemistry, Vol. 53 Issue 1, p97.
- ❖ **Rodriguez-Fuentes G., Lariot C., Roque R., Romero J.C., 1985.** Zeolites, 5, 375.
- ❖ **Rodriguez-Fuentes G., Ruiz-Salvador A.R., Mir M., Picazo O., Quintana G., Delgado M., 1998.** Thermal and cation influence on IR vibrations of modified natural clinoptilolite, Microporous and Mesoporous Materials 20, 269.
- ❖ **Sternik, D., Majdan, M., Deryło-Marczewska, A., Żukociński, G., Gładysz-Płaska, A., Gun'ko, V., Mikhalovsky, S., 2011.** Influence of Basic Red 1

dye adsorption on thermal stability of Na-clinoptilolite and Na-bentonite, Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, Vol. 103 Issue 2, p607.

- ❖ **Tsitsishvili**, G.V., Andronikashvili T. G., Kirov G.N., Filizova L.D., **1992**. Natural Zeolites, Ellis Horwood, England.
- ❖ **Turner** F. J., Verhoogen J., **1978**. Petrología ígnea y metamórfica. (eds Omega) 3º Edición.

Sample: B42
Operator: Soto
Submitter:
File: C:\2020\DATA\B42.SMP

Started: 05/10/2004 8:21:01
Completed: 05/10/2004 14:22:48
Report Time: 05/10/2004 14:27:26
Sample Mass: 0.1616 g
Warm Free Space: 29.4668 cm³ Measured
Equilibration Interval: 10 s
Automatic Degas: Yes

Analysis Adsorptive: N2
Analysis Bath Temp.: -195.800 °C
Thermal Correction: No
Smoothed Pressures: No
Cold Free Space: 92.2335 cm³
Low Pressure Dose: None

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.200174571: 8.2732 m²/g

BET Surface Area: 8.3602 m²/g

t-Plot Micropore Area: 3.3654 m²/g

t-Plot External Surface Area: 4.9948 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 8.500 Å and 1500.000 Å radius: 4.7781 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
between 8.500 Å and 1500.000 Å radius: 6.1205 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores
less than 847.3429 Å at P/Po = 0.976608329: 0.020458 cm³/g

t-Plot micropore volume: 0.001485 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
between 8.500 Å and 1500.000 Å radius: 0.028781 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
between 8.500 Å and 1500.000 Å radius: 0.010175 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 97.8816 Å

BJH Adsorption average pore radius (2V/A): 120.473 Å

BJH Desorption average pore radius (2V/A): 33.250 Å

MP-Method

Cumulative surface area of pores between
18.8159 Å and 18.8159 Å hydraulic radius: 0.0000 m²/g

Cumulative pore volume of pores between
18.8159 Å and 18.8159 Å hydraulic radius: 0.000000 cm³/g

Average pore hydraulic radius (V/A): 0.0000 Å

Some summary reports could not be produced because they require the Micropore option.

6- Modificación química

6.1- Obtención de la zeolita ácida.

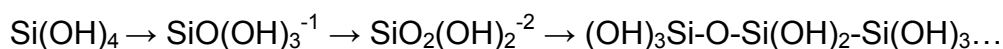
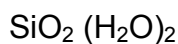
Las zeolitas ácidas surgen del intercambio de los cationes intra-red por especies protonadas. De esta forma, la zeolita catiónica pasa a zeolita ácida, con propiedades interesantes para su uso en diferentes campos (*Rivera, 2011*).

La resistencia acida de los miembros del grupo HEU-CLI depende principalmente de la relación Si/Al. Se ha reportado que para la CLI, la estructura cristalina se mantiene prácticamente inalterada no obstante sufrir un cierto grado de dealuminización (*Barrer, 1970*). En solución ácida y dependiendo de la concentración utilizada, tiene lugar el proceso de decationización (intercambio de cationes por iones H^+). Ha sido observado que el tratamiento ácido no altera la capacidad de adsorción de agua, incrementando su afinidad hacia otras moléculas. En ese sentido, se ha verificado que la utilización de solución ácida (por ej 2 M de HCl) promueve el proceso de intercambio iónico catión- H^+ .

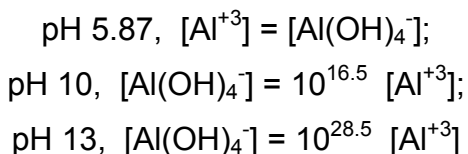
El tratamiento ácido de la CLI conduce a un incremento de la porosidad y de la capacidad de adsorción de moléculas de mayor tamaño tales como benceno e isopropano, debido a que, el reemplazo de cationes mono y divalentes hidratados (de considerable tamaño) conduce al incremento del espacio intra-red disponible. Una dealuminización importante ocurre en caso de soluciones de muy bajo pH debido a la facilidad de disolución de la especie trivalente (afinidad del Al^{3+} con el ácido) (*Kesraoui-Ouki, 1997; Carland, 1988*).

En tal sentido es conocido que de las especies mayoritarias Si y Al, es el Al quién se ve más afectado, en coincidencia con la química de las especies oxídicas. En efecto, es posible hacer referencia a la estabilidad del Si y del Al en función del pH. Estos efectos juegan un rol importante en los procesos de síntesis de zeolitas. Como regla general es posible establecer que las zeolitas con un alto contenido de sílice predominan a bajas temperaturas y medios ácidos, en tanto que un aumento de temperatura o de la alcalinidad conduce a la formación de zeolitas de bajo contenido de sílice, debido a los procesos de deshidratación y disolución de SiO_2 .

En medio básico la disolución de la sílice aumenta en forma exponencial con la concentración de hidroxilos, favoreciendo las reacciones de polimerización:



En lo que respecta al aluminio su química también es dependiente del pH. (*Giannetto Pace, 2000*), sin embargo su comportamiento es más simple. A pH alto, la polimerización resulta mínima siendo la especie predominante el anión $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, en tanto que a bajo pH es posible la existencia de la especie Al^{+3} hexahidratada. A pH ~ 5 se produce la precipitación de la especie $\text{Al}(\text{OH})_3$. A continuación se expresan los siguientes productos iónicos:

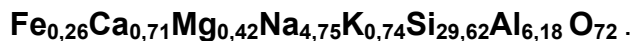


6.1.1- Consideraciones generales de la modificación ácida de la CLI

Se realizaron varios ensayos para establecer la estabilidad y posibilidad de utilización de la CLI modificada con ácido clorhídrico. Se estudió el comportamiento de la CLI en soluciones de ácido con una misma concentración, utilizando muestras de diferente granulometría en reactores batch y la misma relación sólido/líquido. Luego se fue variando gradualmente la concentración de ácido hasta aproximadamente 10 ordenes de magnitud, siempre manteniendo la relación sólido/líquido constante. Se evaluó para cada tratamiento el Na^+ removido de la estructura de la CLI por medio de la técnica analítica de espectroscopia de llama. Se realizaron estudios por FTIR y DRX con el propósito de analizar la posibilidad de cambios estructurales. Asimismo, en los tratamientos más extremos se analizó el contenido químico del sólido

remanente, empleando la técnica másica de ICP-AES. Se procuró correlacionar el contenido de Na^+ en la solución y el sólido tratado.

Experimentalmente se trabajó con la muestra seleccionada (**3978**), cuya fórmula teórica fue establecida precedentemente:



Los tratamientos, en general, siguieron los siguientes pasos:

- Se prepararon las soluciones de ácido clorhídrico a partir de ácido 36%p/p.
- Se pesó una masa dada de CLI y luego se la hidrató durante 12 horas en exceso de agua destilada.
- Se preparó un baño calefactor, midiendo la temperatura con termómetro de mercurio.
- Se mezclaron el sólido y la solución en un reactor batch que se colocó en el baño termostático a una temperatura predeterminada.
- Pasado un tiempo estipulado, se filtró la solución, que fue separada y guardada. Se repitió el procedimiento en iguales condiciones con el propósito de evitar llegar a un equilibrio entre H^+ - Na^+
- Este procedimiento se repitió 4 veces. Finalmente se juntaron los 4 filtrados y el sólido se lavó con agua destilada hasta reacción negativa de cloruros.

6.1.1.1- Condiciones experimentales

La realización de las experiencias se llevó a cabo teniendo en cuenta los siguientes parámetros operacionales:

- Concentración de ácido: 0.25M
- Tiempo de tratamiento 2 horas
- Temperaturas del baño calefactor entre 40 y 65°C. Los tratamientos con ácido a cada una de las temperaturas seleccionadas en el rango mencionado, fueron mantenidos durante 30 min. La técnica empleada fue la reportada por *O'Donovan, 1995; Garcia-Basabe, 2010*, quienes hacen mención a la ausencia de dealuminización en las condiciones de trabajo.

- Relación sólido/líquido 1:20.

Los resultados muestran que el sodio es removido de la estructura de la CLI, como se indica en los datos del análisis químico indicado en la tabla 6.1.1.1.

Tabla 6.1.1.1: Valores de sodio obtenidos por espectrometría de llama.

Muestra	0,25ZHCl _a	0,25ZHCl _b	0,25ZHCl _c	0,25ZHCl _d	0,25ZHCl _e
meq Na/ 10g CLI	10,826	9,3584	9,031	9,6782	10.317

Ref: Nomenclatura: 0,25ZHCl: zeolita tratada con solución de ácido clorhídrico 0,25M (a, b, c, d, e: repeticiones del tratamiento)

Asimismo, como fuera reportado por *Sprynskyy et al. (2010)* se ha observado un incremento en la superficie específica BET (33,13 m²/ g).

De manera complementaria el sólido después del tratamiento fue analizado, en forma comparativa con la CLI original, mediante la técnica de FTIR, como se observa en la Fig 6.1.1.1

La tabla 6.1.1.2 presenta la posición de las bandas más importantes de las muestras analizadas haciendo referencia a los modos de vibración de la estructura.

Tabla 6.1.1.2: Bandas de absorción en IR más representativas para la CLI original y la muestra tratada con ácido clorhídrico 0.25M

Muestra	Bandas en IR (cm ⁻¹)							
Z	460	604	676	794	1058	1196	1632	3624-3258
0.25ZHCl	459	606.	721	792	1069	1196	1630	3628-3247

La banda a 676 cm⁻¹ para la CLI original muestra un desplazamiento hacia mayores frecuencias, 721 cm⁻¹ para la muestra tratada en tanto que la banda localizada a 1058 cm⁻¹, en la CLI, se desplaza a mayores frecuencias, 1069 cm⁻¹, para la muestra tratada, lo que estaría mostrando un refuerzo del enlace (Si, Al)-O.

Los cambios en la relación Si/Al pueden afectar los modos de vibración, sin embargo, las bandas de vibración de las deformaciones internas 420- 500 cm⁻¹ no son sensibles a este efecto (Rodríguez- Fuentes, 1998).

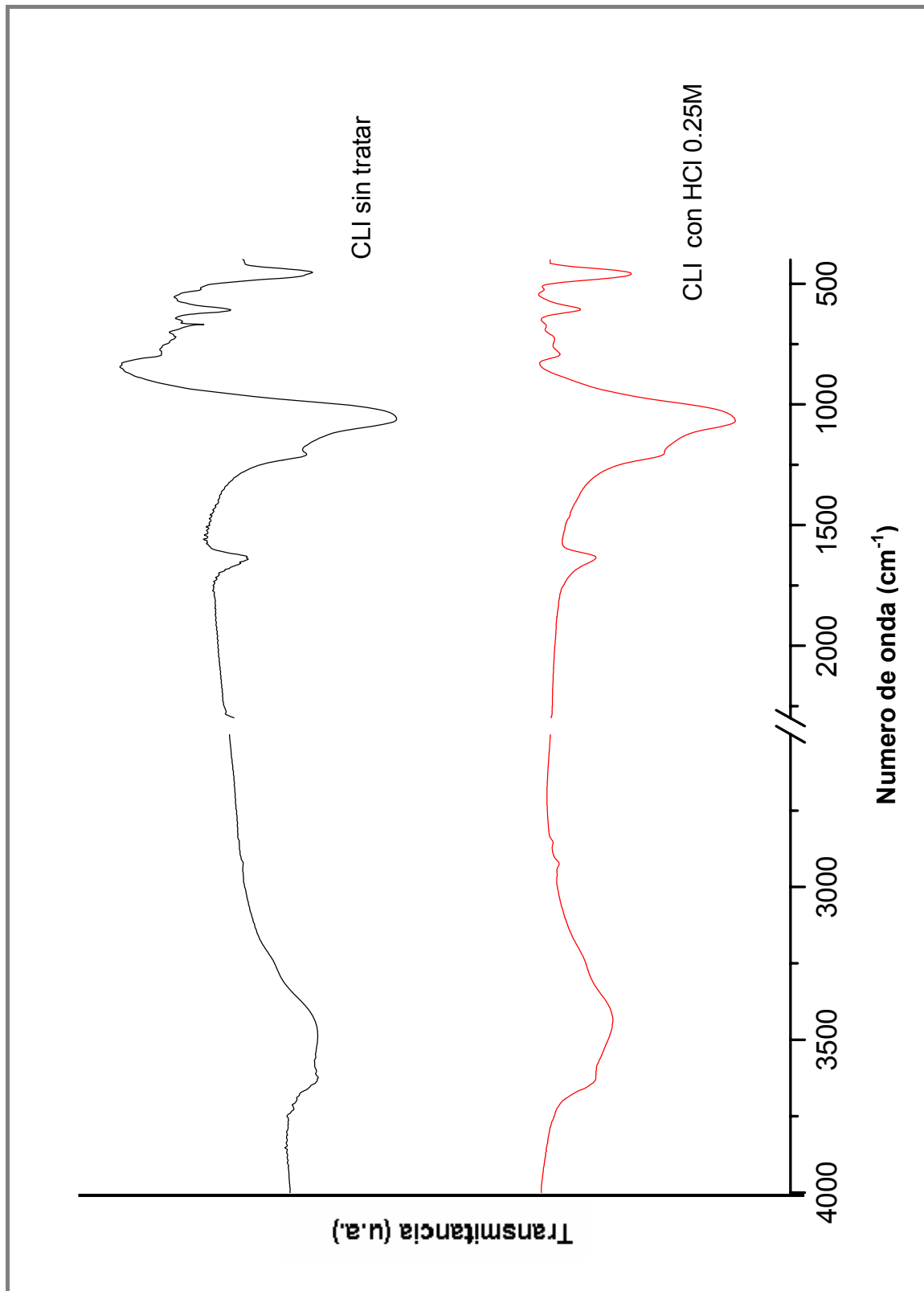


Figura 6.1.1.1: FTIR comparativos, (negro) clinoptilolita original, (rojo) clinoptilolita luego del tratamiento con ácido clorhídrico 0.25M

Asimismo, se observa la presencia de puentes de H de diferente magnitud (menor interacción) en la muestra decationizada. En la zona de las libraciones del agua también se observan diferencias entre ambos espectros.

Por otra parte, la figura 6.1.1.2 muestra los diagramas DRX para la muestra original de CLI y la muestra decationizada, los mismos se realizaron utilizando el equipo y las condiciones descritas en el Capítulo 4 ítem 2.

Los difractogramas muestran las reflexiones típicas de la especie CLI. Sin embargo, se puede observar que el tratamiento conduce a picos menos definidos, indicando un menor orden estructural (Bosacek, 1980). Además, los cambios en las intensidades relativas, debido a variaciones en la distribución electrónica del cristal, son producidos por alteración en su composición química. Todos los picos se desplazan hacia valores de 2θ superiores como consecuencia de una contracción en la estructura cristalina, provocada por la dealuminización incipiente y la re-distribución atómica en las posiciones tetraédricas, con un efecto de acortamiento del enlace promedio T-O por incremento en el número de los enlaces Si-O en relación a los Al-O de la CLI original (Breck, 1974; Maher, 1971; Mauge, 1985).

A fin de analizar el efecto de la concentración del medio ácido, se realizaron ensayos con concentraciones de ácido clorhídrico entre 0.25M y 0.45M, en las mismas condiciones experimentales anteriores.

Los resultados observados en la tabla 6.1.1.3, no muestran una variación significativa de la cantidad de sodio extraído de la estructura de la CLI, mostrando valores comparables con los obtenidos en la tabla 6.1.1.1.

Tabla 6.1.1.3: Valores de sodio obtenidos por espectrometría de llama

Muestra	0,25ZHCl	0,295ZHCl	0,35ZHCl	0,40ZHCl	0,45ZHCl
meq Na/ 10g CLI	10,826	10.269	9.939	8.812	9.056

El sólido fue analizado por espectroscopia FTIR para detectar posibles cambios en la estructura. Los espectros se muestran en la figura 6.1.1.3.

Según puede observarse en los valores de la tabla 6.1.1.4, no hay variación de las bandas del espectro FTIR para las diferentes concentraciones de ácido utilizadas.

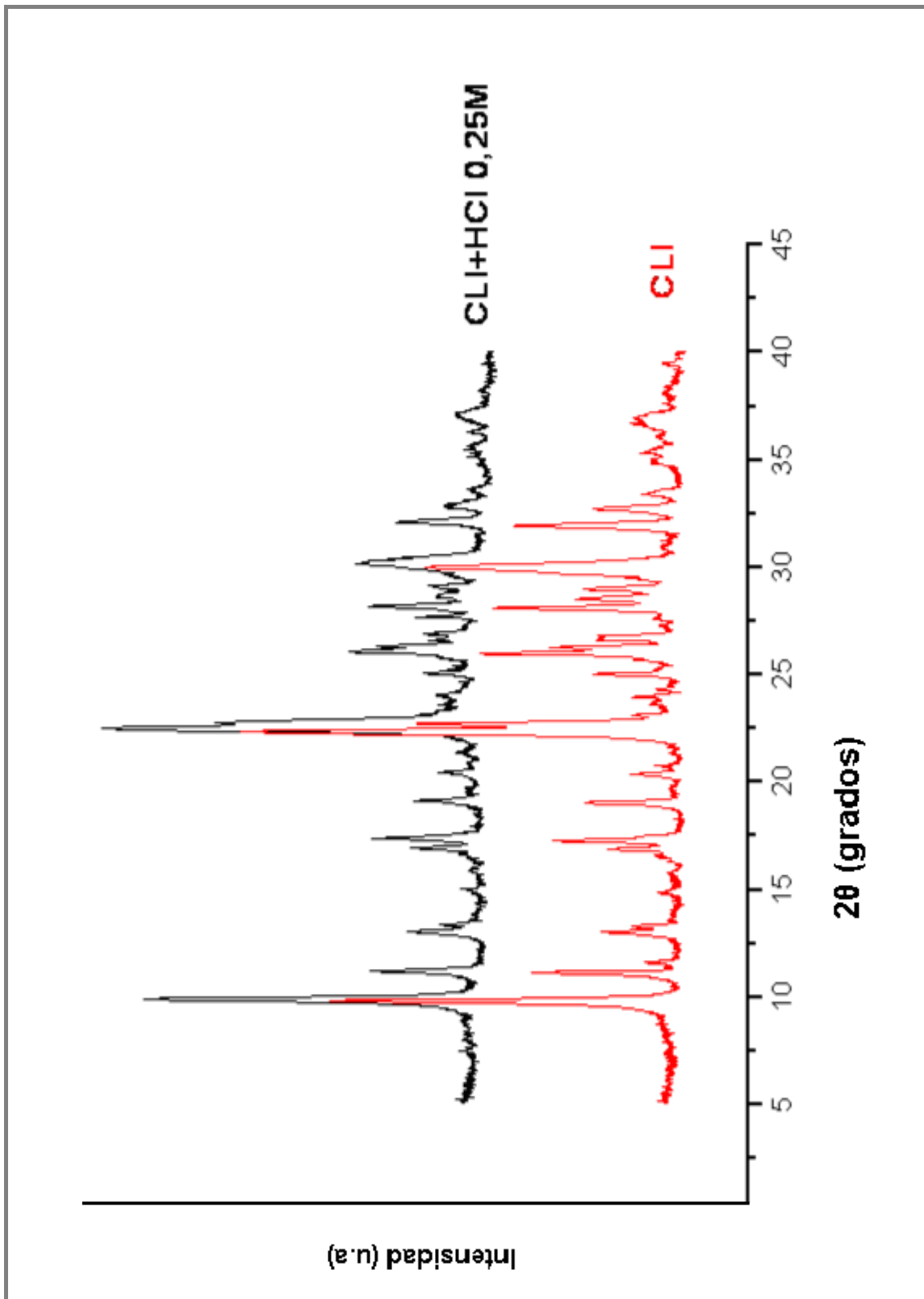


Figura 6.1.1.2: DRX comparativos entre la muestra original y la tratada con ácido clorhídrico 0,25M

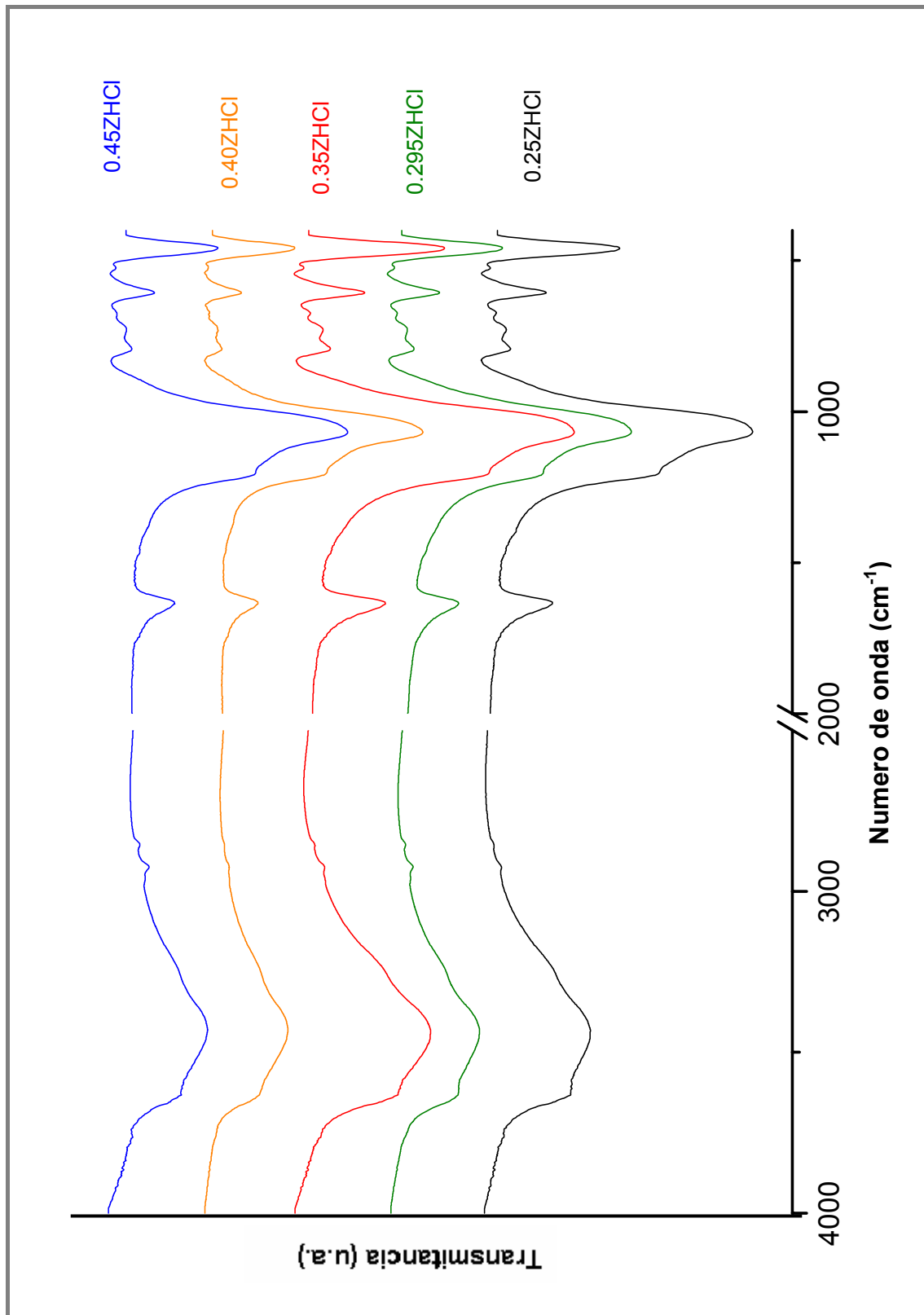


Figura 6.1.1.3: FTIR comparativos para 2 horas de tratamiento y concentraciones de ácido entre 0,25M y 0,45M

Tabla 6.1.1.4: Bandas de absorción en IR más representativas para las muestras tratadas con ácido clorhídrico 0.25M, 0.295M, 0.35M, 0.40M y 0.45M

Muestra	Bandas en IR (cm ⁻¹)									
	460	606	792	1069	1196	1630	1636	3248	3428	3629
0.25ZHCl	460	606	792	1069	1196	1630	1636	3248	3428	3629
0.295ZHCl	456	605	788	1068	1199	1630	1637	3255	3447	3633
0.35ZHCl	459	607	792	1068	1196	1630	1636	3230	3432	3630
0.40ZHCl	458.2	607	791	1069	1199	1630	1635	3241	3429	3630
0.45ZHCl	459	606	790	1068	1199	1630	1637	3242	3430	3630

Por tanto se puede inferir que el pequeño aumento en la concentración de ácido clorhídrico ($\Delta[\text{HCl}]$: 0.2 entre la muestra más concentrada y la muestra más diluida) no afecta ni el intercambio de sodio, ni la estructura del sólido.

Finalmente y en las mismas condiciones de reacción, se realizaron ensayos utilizando concentraciones de ácido clorhídrico entre 0.295M y 1.80M. También se realizaron ensayos aumentando el tiempo de contacto entre el sólido y el líquido (2, 6 y 12 horas).

En la tabla 6.1.1.5 se muestran los resultados de sodio, obtenidos por fotometría de llama, y los obtenidos en el sólido mediante ICP-AES.

Tabla 6.1.1.5: Muestras tratadas con ácido clorhídrico.

Muestra	meq Na/ 10 g CLI	% Na ₂ O (ICP-MS)
0,295ZHCl2h	11.0689	2.60
0,295ZHCl6h	11.3492	2.45
0,295ZHCl12h	12.3144	2.03
0,60ZHCl2h	14.0803	1.49
0,60ZHCl6h	13.9550	1.22
0.60ZHCl12h	15.1244	1.18
1.30ZHCl2h	15.0990	0.70
1.30ZHCl6h	16.3080	0.62
1.30ZHCl12h	15.8690	0.54
1.80ZHCl2h	16.5670	0.55
1.80ZHCl6h	15.3686	0.52
1.80ZHCl12h	15.1212	0.49

Ref.: Variación del contenido de sodio por dos métodos diferentes. Medida del sodio liberado de la estructura por medio de espectrofotometría de llama y por análisis del sodio remanente en el sólido por ICP-AES

La comparación en los resultados de sodio en la muestra original y en las muestras tratadas indica una disminución del orden del 60% de Na para el ácido más diluido y del 90 % para el de mayor concentración.

Sin embargo, la técnica de espectroscopía de llama no muestra la misma variación pero si la misma tendencia, diferencia atribuida a las características y precisión de las técnicas empleadas en solución y en el sólido respectivamente.

Pese a las diferencias, puede corroborarse una disminución del contenido de Na⁺ dentro de la estructura zeolítica, con el aumento de la concentración de ácido en la solución.

El parámetro tiempo de tratamiento fue analizado comparando los resultados para igual concentración de ácido. Se ha observado que no hay una variación significativa entre los contenidos de sodio de las muestras en función del tiempo, lo que estaría demostrando que el equilibrio entre el sólido y la solución se alcanza en el rango entre las 2 y 6 hs de tratamiento.

La tabla 6.1.1.6 muestra los valores de aluminio por ICP para todas las muestras tratadas con ácido utilizando el dato de la muestra original con fines comparativos. Se incluyen también los valores de la relación Si/ Al.

El comportamiento observado muestra claramente un incremento en la dealuminización cuando el tratamiento con ácido resulta más drástico.

Tabla 6.1.1.6: % de Al₂O₃ y relación Si/ Al para todas las muestras tratadas con ácido y muestra original.

Muestra	% Al ₂ O ₃	Si/ Al
0.295ZHCl2h	11.6	5.67
0.295ZHCl6h	11.35	5.86
0.295ZHCl12h	10.3	6.47
0.60ZHCl2h	11.1	5.96
0.60ZHCl6h	10.3	6.55
0.60ZHCl12h	10.25	6.68
1.30ZHCl2h	10.75	6.41
1.30ZHCl6h	9.58	7.28
1.30ZHCl12h	8.38	8.45
1.80ZHCl2h	10.45	6.56
1.80ZHCl6h	9.12	7.75
1.80HCl12h	7.83	9.11
3978	12.51	5.02

En la figura 6.1.1.4 se muestran los espectros FTIR obtenidos a 2 horas de tratamiento para las distintas concentraciones de ácido.

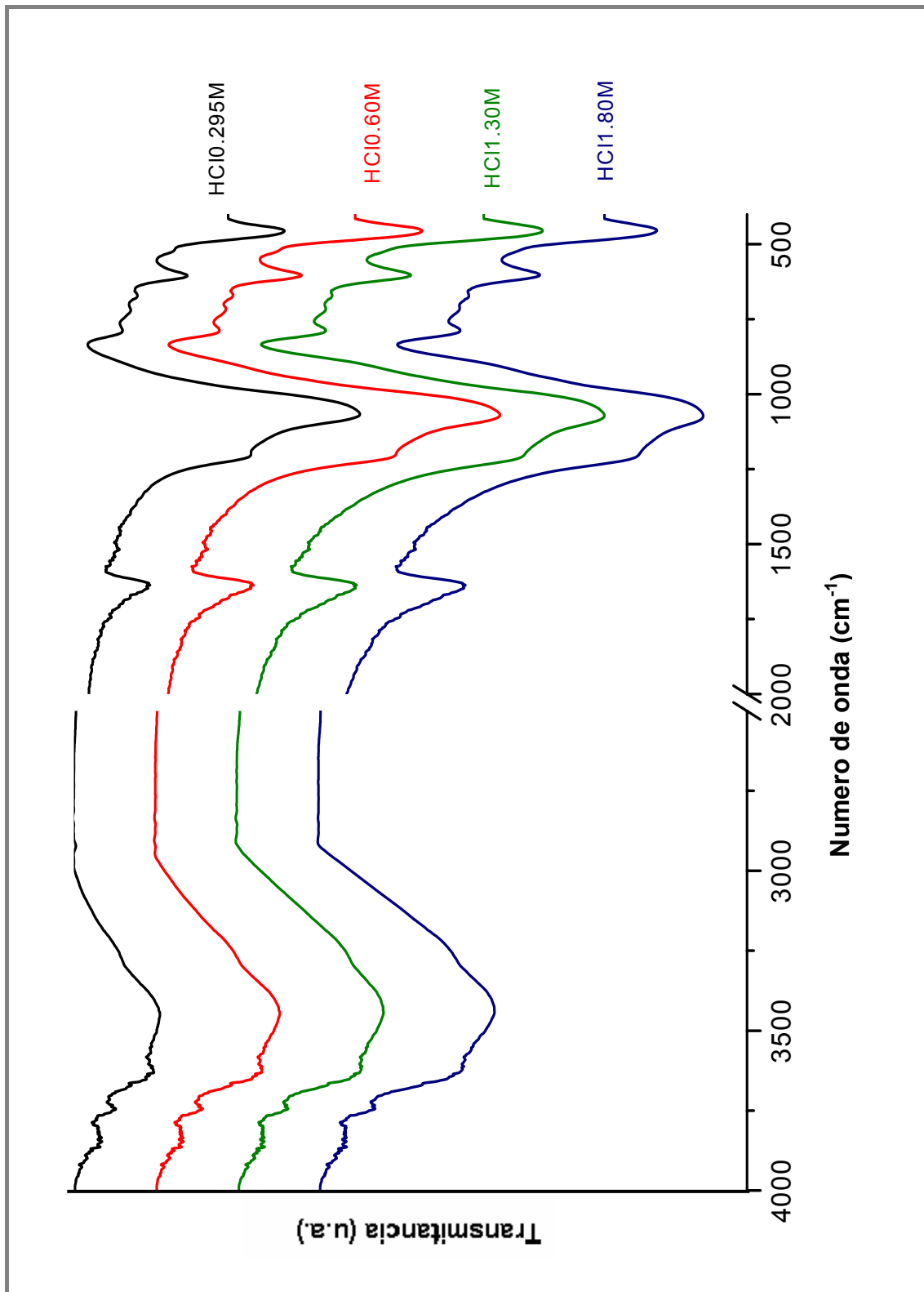


Figura 6.1.1.4: FTIR comparativos para 2 horas de tratamiento y concentraciones de ácido entre 0,295M y 1,80M

Puede observarse en la tabla 6.1.1.7, que la banda a 1068 cm^{-1} para el tratamiento con ácido clorhídrico 0.295 M , se desplaza hacia mayores frecuencias (1073 cm^{-1}) para el tratamiento con ácido más concentrado, 1.80M .

Esta banda se relaciona con los estiramientos antisimétricos de los grupos tetraédricos $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$, y el desplazamiento de la misma está asociado a la pérdida de Al de la estructura zeolítica y de los cationes intra-red asociados a los átomos de oxígeno de la estructura covalente.

Las demás bandas analizadas no se modifican con el aumento en la concentración de ácido.

Tabla 6.1.1.7: Bandas de absorción en IR más representativas para las muestras tratadas con ácido clorhídrico 0.295M , 0.60M , 1.30M y 1.80M , con 2 horas de tratamiento

Muestras	Bandas en IR (cm^{-1})										
0.295ZnCl ₂ h	456	605	726	788	1068	1199	1630	1637	1647	3255	3427
0.60ZnCl ₂ h	455	603	722	788	1069	1200	1630	1637	1646	3254	3446
1.30ZnCl ₂ h	455	603	718	787	1071	1205	1630	1637	1647	3248	3448
1.80ZnCl ₂ h	454	602	715	787	1073	1206	1630	1637	1645	3255	3439

En la figura 6.1.1.5 se aprecian los espectros FTIR de las muestras tratadas con distintas concentraciones de ácido clorhídrico y 6 horas de tratamiento.

Nuevamente, se observa que las bandas que sufren alguna modificación son las que están asociadas a los estiramientos antisimétricos de los grupos tetraédricos, evidenciando el refuerzo del enlace Si-O (Tabla 6.1.1.8).

Tabla 6.1.1.8: Bandas de absorción en IR más representativas para las muestras tratadas con ácido clorhídrico 0.295M , 0.60M , 1.30M y 1.80M , con 6 horas de tratamiento.

Muestra	Bandas en IR (cm^{-1})									
0.295ZnCl ₂ 6h	456	606	790	1069	1204	1630	1637	1646	3241	3454
0.60ZnCl ₂ 6h	456	603	786	1072	1203	1630	1636	1646	3222	3432
1.30ZnCl ₂ 6h	455	603	789	1075	1209	1630	1637	1647	3218	3432
1.80ZnCl ₂ 6h	455	602	786	1077	1205	1630	1637	1647	3232	3426

En la figura 6.1.1.6 se observan los espectro FTIR de las muestras tratadas con distintas concentraciones de ácido clorhídrico y 12 horas de tratamiento.

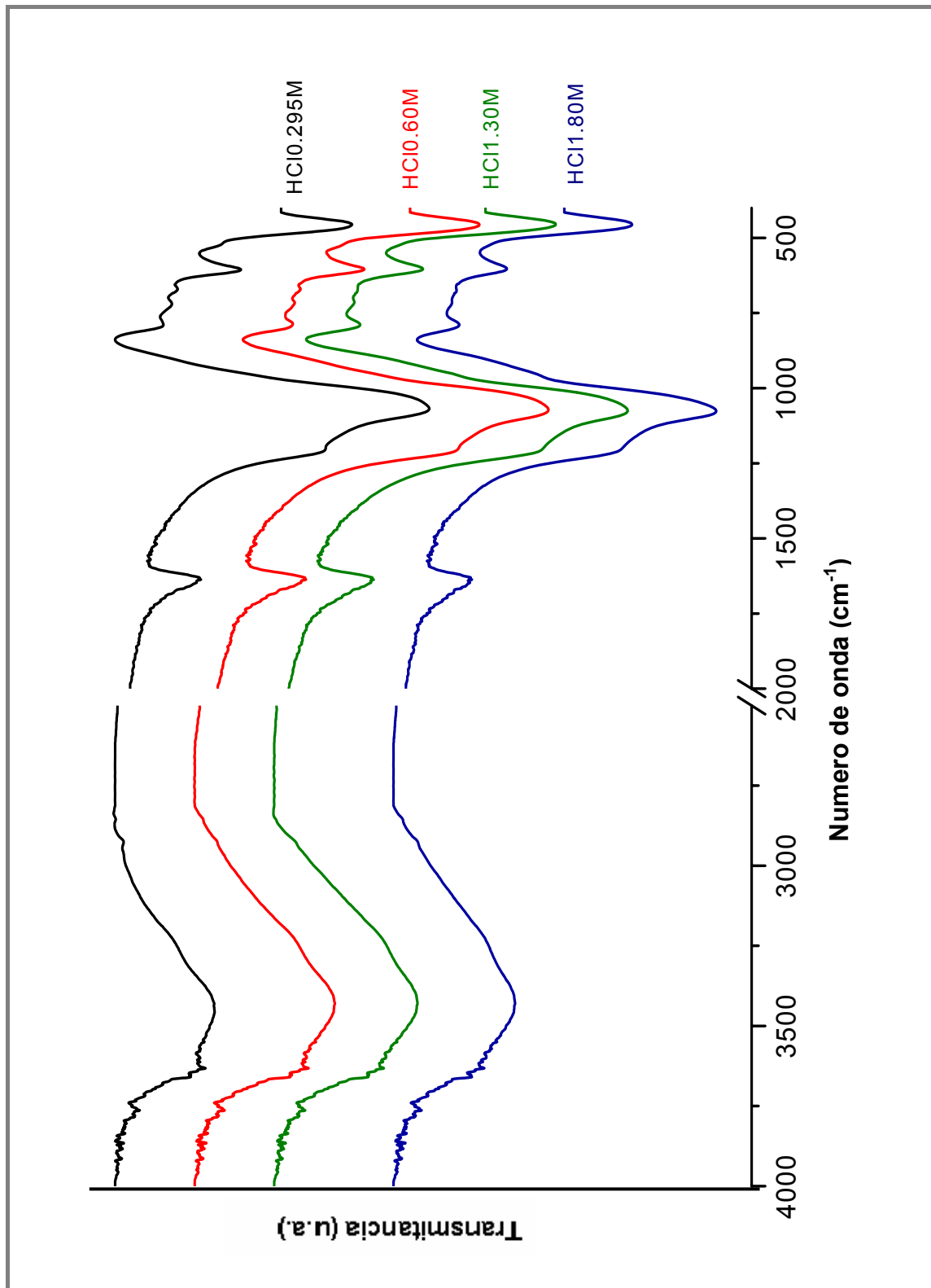


Figura 6.1.1.5: FTIR comparativos para 6 horas de tratamiento y concentraciones de ácido entre 0,295M y 1,80M

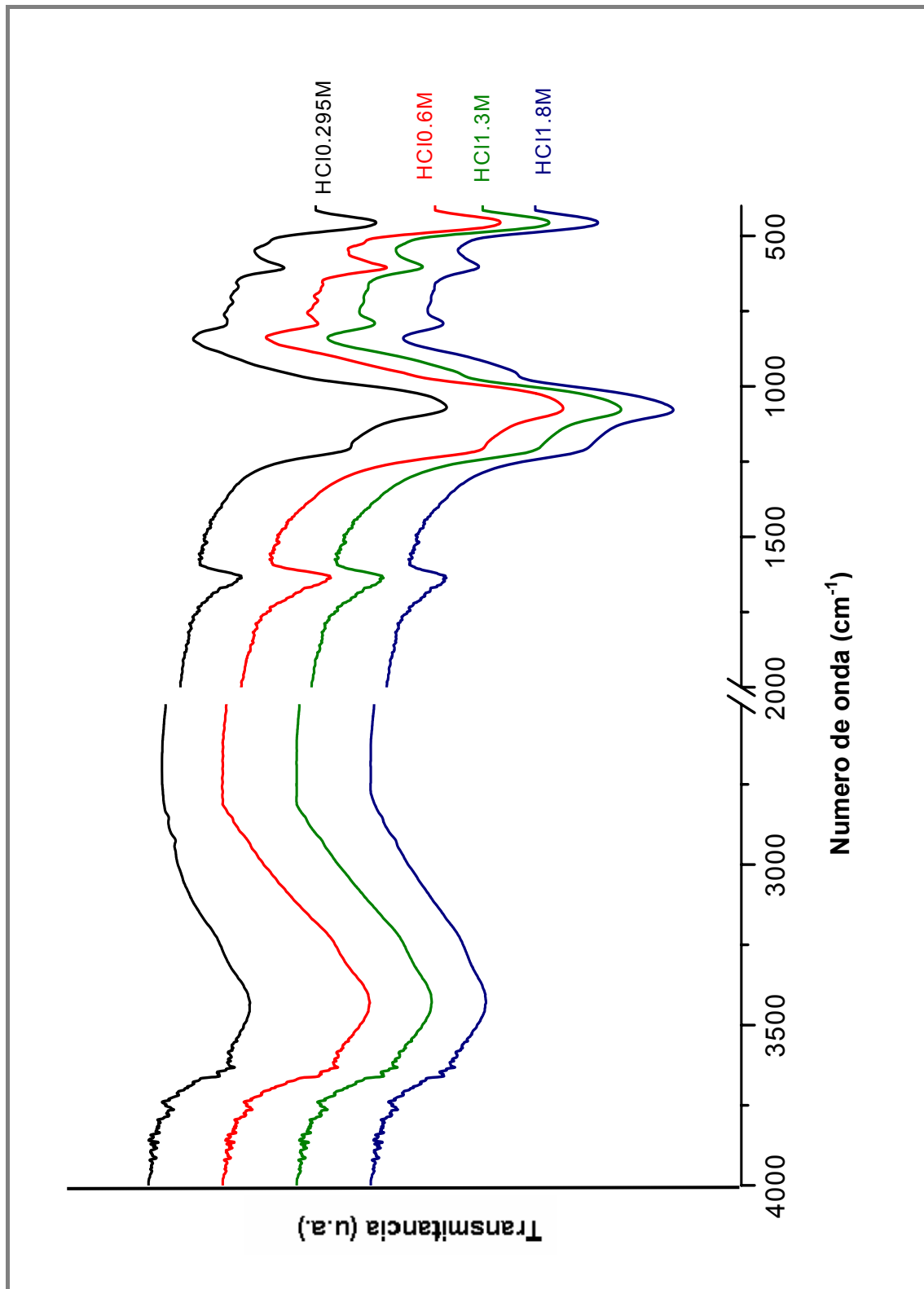


Figura 6.1.1.6: FTIR comparativos para 12 horas de tratamiento y concentraciones de ácido entre 0,295M y 1,80M

Los espectros muestran la misma tendencia que en los tratamientos anteriores, donde las únicas bandas que se ven afectadas por el tratamiento ácido son las relacionadas a los estiramientos antisimétricos de los grupos tetraédricos (tabla 6.1.1.9).

Tabla 6.1.1.9: Bandas de absorción en IR más representativas para las muestras tratadas con ácido clorhídrico 0.295M, 0.60M, 1.30M y 1.80M, con 12 horas de tratamiento.

Muestras	Bandas en IR (cm ⁻¹)									
0.295ZHCl12h	456	606	792	1071	1200	1630	1637	1647	3227	3434
0.60ZHCl12h	456	605	794	1074	1202	1630	1637	1645	3216	3429
1.30ZHCl12h	455	603	791	1077	1205	1630	1637	1647	3200	3423
1.80ZHCl12h	456	602	791	1079	1205	1630	1637	1647	3190	3430

Es interesante observar en los espectros FTIR que el incremento en la concentración ácida se correlaciona con un debilitamiento de los puentes de H, visualizados por el corrimiento a menores frecuencias de las bandas en la zona de 3200 cm⁻¹.

Por otra parte, la figura 6.1.1.7 muestra los diagramas DRX para la muestra original de CLI y la muestra tratada con ácido clorhídrico 1.80M y 2 horas de tratamiento.

Los difractogramas muestran las reflexiones típicas de la especie CLI, si bien la resolución es menor para la muestra tratada, con un comportamiento similar al observado precedentemente. Se corrobora el mantenimiento de la estructura aunque las líneas de difracción se desplazan hacia valores de 2θ superiores (en promedio 0,20 ° 2θ) como consecuencia de una contracción en la estructura cristalina, provocada por la dealuminización. Asimismo, se ha determinado que el desplazamiento está relacionado con la concentración del ácido empleado: por ej la línea de mayor intensidad, correspondiente al plano [020], se localiza en 9,76° para CLI, 9,83 ° para CLI tratada con ácido 0,25 M y 10,0° de 2θ para CLI tratada con ácido 1,80 M, en concordancia con los datos bibliográficos (Li, 2008).

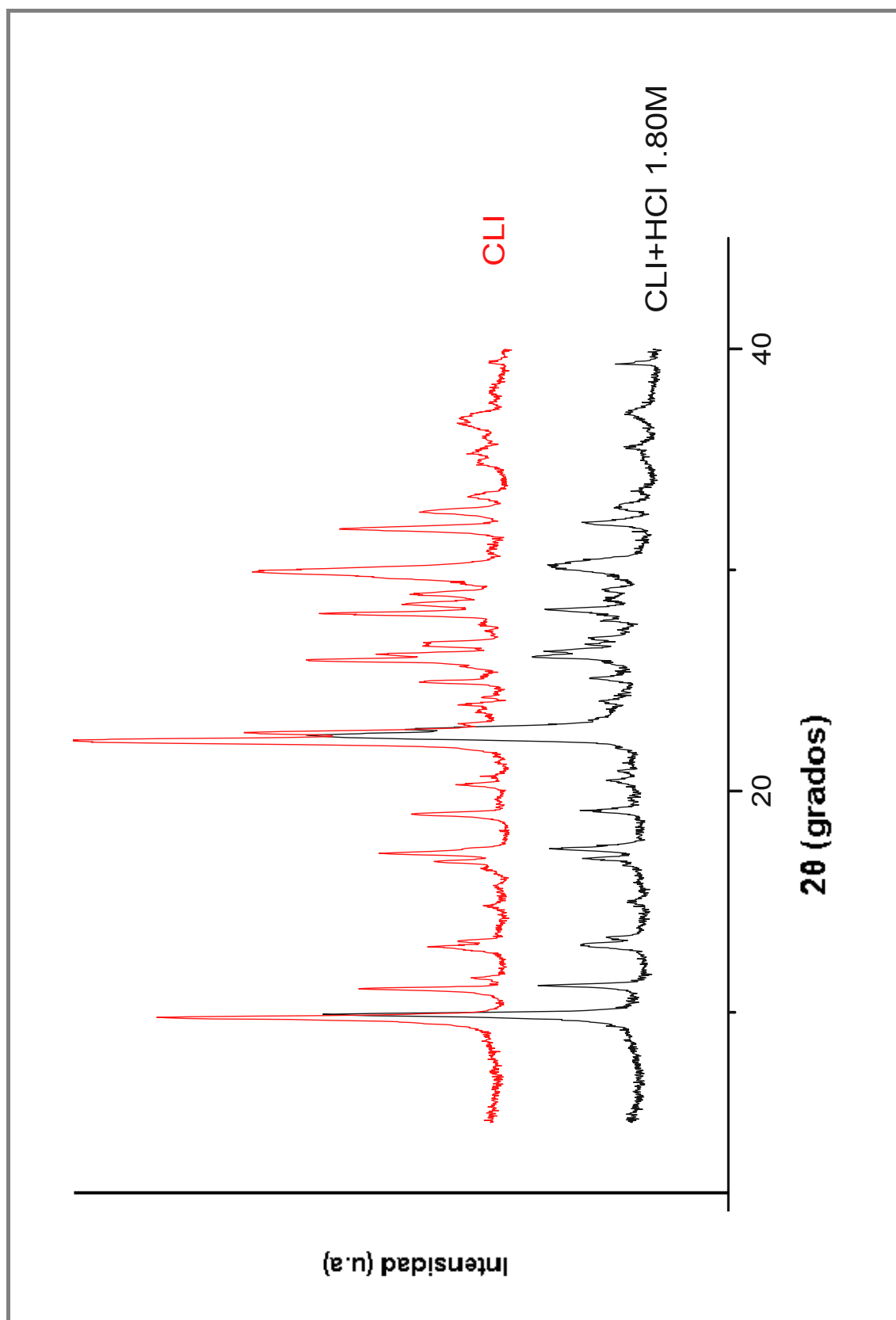


Figura 6.1.1.7: FTIR comparativos, (rojo) clinoptilolita original, (negro) clinoptilolita luego del tratamiento de 2 horas con ácido clorhídrico 1,80M

6.2- Intercambio Iónico

El proceso CIC puede definirse a partir del reemplazo de los iones estabilizadores de la carga neta de la red covalente (alcalinos y alcalino-terreos) existentes en la estructura de un sólido poroso, cuando se pone en contacto con una solución salina.

Dado que la estructura de las zeolitas consiste en un esqueleto basado en una extensa red tridimensional de tetraedros (Si, Al)O₄, la disposición espacial de estos, origina patrones continuos conformados por espacios y canales de tamaño discreto, donde se ubican los cationes intercambiables. (*Granada, 2006*). La presencia de cationes de elevado potencial iónico y un grado de hidratación variable surge como consecuencia de la sustitución de Si por Al. Este reemplazo trae como consecuencia que la estructura se cargue negativamente, manteniendo la electroneutralidad de la especie a través de la presencia de esos contraiones, proporcionando zeolitas con la propiedad de intercambio iónico.

6.2.1- Modificación Catiónica de la CLI

El estudio del intercambio iónico en la CLI recibe gran atención debido a su selectividad por iones de gran tamaño como el ión amonio, Cs⁺ y Sr⁺² (de utilidad para la remoción de radionúclidos) (*Mitrovic, 2007*) y algunos metales pesados como Pb⁺², Cd⁺², Zn⁺², Ni⁺², Mn⁺² y Ba⁺² (*Müjgan Çulfaz, 2004*). La energía libre de hidratación del catión tiene una influencia particular en la selectividad de la zeolita (*Çoruh, 2010*). Los cationes con bajos valores de energía libre de hidratación, ejemplo Cs⁺, K⁺, NH₄⁺, Ag⁺, Pb⁺² y Ba⁺² son los preferidos. (*Rožić, 2005*).

El comportamiento termodinámico del intercambio con amonio es altamente dependiente del tipo de zeolita, del contenido de impurezas y del tratamiento previo. El tamaño de partícula influye también en la propiedad considerada (*Nour El-Dien, 1997*).

El estudio del intercambio de CLI con Ca⁺², ha sido reportado para la utilización posterior de la zeolita como absorbente de iones cromato y en la remoción de vapor de agua del aire (*Faghihian, 2005*). Los intercambios producidos son del orden del 50% de la CIC, y es dependiente de la

composición y pureza de la muestra, como del tipo de tratamiento al que es sometida (White, 1997).

Por otra parte, la selectividad de la CLI hacia las especies catiónicas mono y divalentes disminuye con la disminución del radio iónico (Chávez, 2009).

6.2.1.1- Intercambio con Nitrógeno

6.2.1.1a- Ensayos con Amonio

El ión amonio: NH_4^+ , de hibridación sp^3 , es una especie con un radio iónico similar al del K^+ , que, en solución acuosa se encuentra en equilibrio según la siguiente reacción, con un valor de K_b de $1,8 \times 10^{-5}$



Se estudió el intercambio por amonio en muestras de CLI originales, de diferentes granulometrías:

- muestra Z1 (tamaño entre 1-2 mm)
- muestra Z4 (tamaño entre 4-8 mm)

La concentración de la solución de cloruro de amonio utilizada fue 2N. El amonio retenido por la CLI se determinó por diferencia entre la solución de partida y la solución remanente después del tratamiento, utilizando el método Kjeldahl.

Para determinar el efecto del escalado del lecho sólido se trabajó con reactores de distinto tamaño. Además, se estudió la reutilización de la solución de amonio remanente sobre una nueva muestra de CLI original, con el fin de buscar las condiciones más apropiadas de aprovechamiento de la solución de amoniaca. En todos los casos el sólido fue estudiado por FTIR.

Los estudios se iniciaron determinando el tiempo de contacto óptimo entre la muestra de CLI y la solución de amonio para alcanzar el equilibrio (Wang, 2006). Para ello se realizaron ensayos con la muestra de granulometría Z1, con tiempos de contacto entre 1 y 11 días. La experiencia consistió en mezclar 1g de CLI (previamente hidratada, como se mencionara en el capítulo 5) con 10 ml de solución de cloruro de amonio 2.014N. Los ensayos fueron realizados sin agitación, debido a que la misma (ya sea con agitador magnético

o con sonicador) pulveriza parte del sólido, impidiendo en uso de las muestras en aplicaciones posteriores previstas en este trabajo de tesis.

El sistema de tratamiento se mantuvo aislado y a temperatura ambiente. En las condiciones utilizadas el máximo de intercambio de amonio se produce a los cuatro días de contacto, según puede apreciarse en la tabla 6.2.1.1a.1.

Tabla 6.2.1.1a.1: Tiempo empleado y concentraciones de NH_4^+ y N para el máximo de intercambio para la CLI (Z1).

Tiempo (Nº de días)	Concentración inicial de amonio (en eq./ 1000ml)	Concentración final de amonio (en eq./ 1000ml)	Nitrógeno en la CLI (en meq./ g de CLI)
1	2.014	1.7493	2.647
2	2.014	1.7421	2.719
3	2.014	1.7054	3.086
4	2.014	1.6728	3.412
5	2.014	1.6736	3.404
6	2.014	1.6769	3.371
7	2.014	1.6830	3.310
11	2.014	1.8258	1.882

A partir de los ensayos realizados, se comenzó por establecer la capacidad de intercambio asumiendo que la utilizada en este trabajo es la denominada Capacidad Aparente (o capacidad efectiva) definida como “numero de contraiones intercambiables por cantidad específica de material, dependiendo de las condiciones experimentales” (*Inglezakis, 2005*).

La CIC teórica reportada en la bibliografía es de 2,6 meq/g, para una muestra deshidratada (*Bolton, 1976*). Por consiguiente, los resultados esperados resultarán menores debido a las condiciones experimentales de trabajo (*Kumar Jha, 2009*).

En este contexto, se analizó el intercambio de amonio para las fracciones granulométricas Z1 y Z4, en tanto que los tratamientos fueron ajustados a escala de laboratorio (20g CLI/ 200 ml de solución) con ambas granulometrías, y escala banco: 250 g CLI/ 2500 ml de solución para Z1 y 500g CLI/5000 ml para Z4.

Como muestra la tabla 6.2.1.1a.2, para los ensayos realizados a escala laboratorio la granulometría prácticamente no influye en la cantidad intercambiada (2.45 meq/g de Z4 y 2.27 meq/g de Z1, como promedio).

Se observa que el procedimiento con mayores cantidades de muestras influye en la cantidad de amonio intercambiada. Así para la granulometría Z1, el intercambio disminuye a 1.59 meq/ g de CLI en tanto que para la granulometría Z4, disminuye a 1.86 meq/ g de CLI. Esto puede ser atribuido a la dificultad de los iones amonio para difundir desde la solución estanca a través del lecho sólido, particularmente cuando este se compacta por efecto de la menor granulometría. Cabe mencionar que los índices generales de adsorción, desorción e intercambio iónico en materiales porosos es generalmente controlada por el transporte de masa, más que por la cinética de adsorción o su intercambio iónico (Inglezakis, 2004).

Tabla 6.2.1.1a.2: Tratamientos realizados,

muestra	CLI (g)	solución de NH ₄ Cl (ml)	[NH ₄ ⁺] _i (N)	[NH ₄ ⁺] _f (N)	NH ₄ ⁺ meq/ gr de CLI
Z4	20	200	2,015	1,761	2,5
Z4	20	200	2,015	1,769	2,4
Z4	500	5000	1,972	1,785	1,86
Z1	20	200	2,061	1,823	2,38
Z1	20	200	2,061	1,844	2,17
Z1	250	2500	2,014	1,855	1,59

Ref: Z1: CLI de granulometría 1-2 mm, Z4: CLI de granulometría 4-8 mm, [NH₄⁺]_i : concentración inicial de amonio expresada en normalidad, [NH₄⁺]_f: concentración final de amonio expresada en normalidad.

En la figura 6.2.1.1a.1, se presentan los espectros FTIR comparativos para la CLI original y la CLI intercambiada con amonio.

En la zona alta del espectro se observan claramente las diferencias entre las bandas típicas de los estiramientos O-H a mayor frecuencia respecto a las típicas de los estiramientos N-H localizadas a menores valores. En la NH₄CLI aparece una nueva banda en 1400 cm⁻¹, típica del ión amonio.

La banda localizada a 602 cm⁻¹ se encuentra desplazada hacia mayores frecuencias, 610 cm⁻¹, mostrando un pequeño cambio en las oscilaciones de las cadenas de tetraedros.

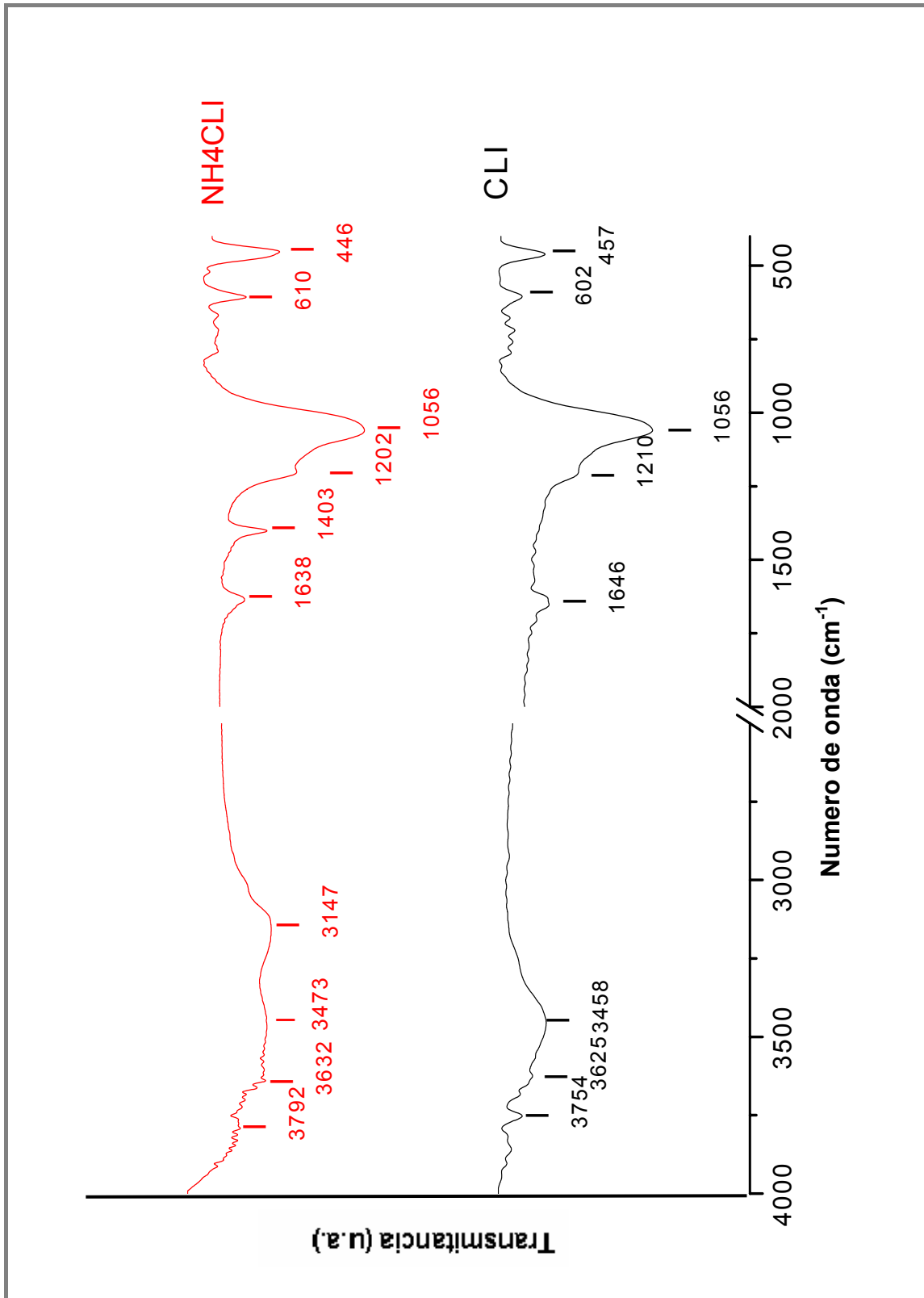


Figura 6.2.1.1a.1: Espectros FTIR comparativos para CLI original y NH4CLI

Resulta interesante analizar el comportamiento térmico de las NH₄CLI, dado que es conocido que la descomposición de esta especie conduce a la forma ácida por desprendimiento de NH₃.

Así, la muestra intercambiada con amonio fue tratada a 400°C en mufla durante 4 horas. En la figura 6.2.1.1a.2 observamos los espectros FTIR de la muestra intercambiada con amonio antes y después del tratamiento térmico en mufla. En la zona alta del espectro no se observan diferencias apreciables. Sin embargo, en la zona de las deformaciones del grupo NH₄ se produce un desdoblamiento que puede asignarse a la presencia de especies amonio con diferente grado de interacción, que afectan la deformación angular de la molécula.

Como parte del estudio del intercambio con amonio, se probó la posibilidad de re-utilización de la solución amoniacal para la realización de nuevos ensayos, en condiciones similares a las empleadas en el tratamiento inicial.

A tal fin, se realizaron ensayos preliminares para determinar el tiempo óptimo de contacto. La tabla 6.2.1.1a.3 muestra los resultados incluyendo los obtenidos previamente. Se observa que el re-uso no es efectivo, produciendo una disminución de la cantidad de amonio intercambiada. Esta disminución del rendimiento podría relacionarse a la competencia con los distintos cationes presentes en la solución (Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺) procedentes del primer tratamiento, para acceder a los sitios de intercambio.

Tabla 6.2.1.1a.3: Tiempo empleado y concentraciones de NH₄⁺ y N para el máximo de intercambio.

Tiempo (Nº de días)	Concentración inicial de amonio (N)	Concentración final de amonio (N)	Nitrógeno en la CLI (solución reutilizada) (g N/100g de CLI)	Nitrógeno en la CLI (solución nueva) (g N/ 100 g CLI)
1	1,84	1,5861	3,5546	3.7058
3	1,84	1,5657	3,8402	4.3210
4	1,84	1,53	4,3400	4.7768
7	1,84	1,51	4,6200	4.6340

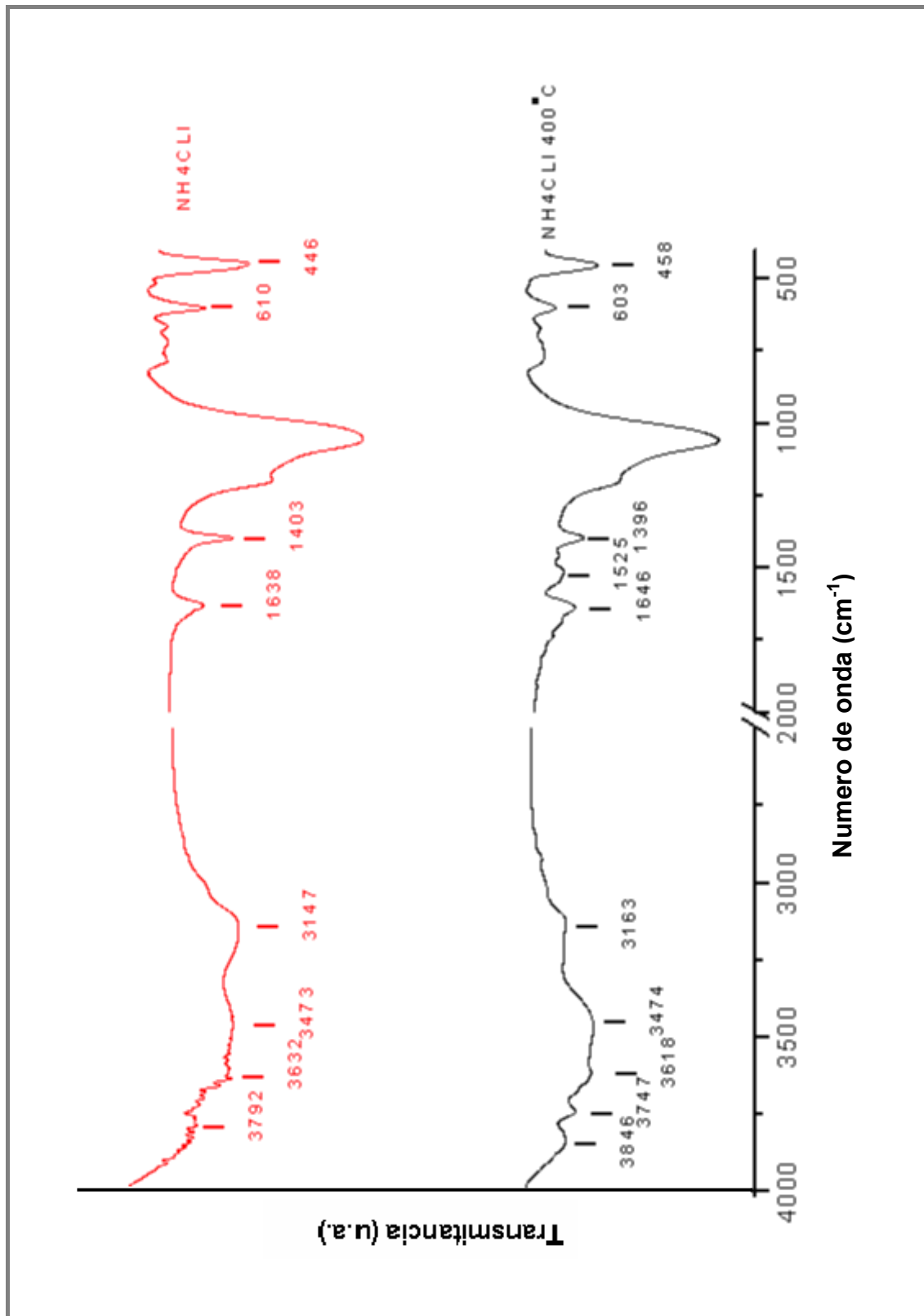


Figura 6.2.1.1a.2: Muestra intercambiada con amonio (rojo) y muestra intercambiada con amonio y posteriormente tratada a 400°C en mufla durante 4 horas (negro).

Los ensayos de contacto entre la CLI y la solución de reuso a escala de laboratorio, durante 7 días, se repitieron a fin de corroborar el resultado anterior. Los datos de la tabla 6.2.1.1a.4, revelan una disminución de casi 40 % en el intercambio por el ión amonio.

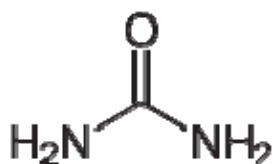
Tabla 6.2.1.1a.4: Tratamientos realizados

Muestra	CLI (g)	solución de NH ₄ Cl (ml)	Concentración inicial de amonio (en eq/ litro)	Concentración final de amonio (en eq/ litro)	NH ₄ ⁺ expresado en meq/ gr de CLI
Z1	20	200	1,61	1,41	2
Z1	20	200	1,61	1,48	1,3
Z1	20	200	1,61	1,47	1,4

Ref: Z1: CLI de granulometría 1-2 mm, $[\text{NH}_4^+]_i$: concentración inicial de amonio expresada en normalidad, $[\text{NH}_4^+]_f$: concentración final de amonio expresada en normalidad.

6.2.1.1b- Ensayos con Urea

La urea es un compuesto químico cristalino e incoloro, de fórmula CO(NH₂)₂, con punto de fusión de 132.7 °C. El carbono posee una hibridación sp² y su geometría molecular es trigonal plana, de simetría C_{2v}.



Se realizaron ensayos tendientes al estudio de la posible interacción de esta molécula con la estructura de la zeolita. Se ha sugerido que el proceso ocurre a través de los grupos amino de la urea (Keuleers, 1999).

Se diagramaron dos tipos de ensayos, utilizando CLI de granulometría menor a 0.5 mm: tratamiento con soluciones de urea y tratamiento con urea fundida. En ambos casos se analizó el comportamiento del sólido por FTIR.

En el primer ensayo se utilizaron soluciones de urea de diferente concentración, manteniendo constante el tiempo y la temperatura (temperatura

ambiente). En el restante ensayo se trabajó con urea a 135°C, por encima de la temperatura de fusión de la misma.

Con estos ensayos se pretendió determinar el tipo de interacción sólido-urea: superficial o intra-red.

Para el primer tipo de ensayo, se prepararon soluciones de urea a partir del reactivo sólido (Merck). Se utilizaron soluciones acuosas de diferente concentración: 0.50M, 1M, 2M y 5M. Se utilizó una relación sólido:líquido= 1:10. Las mezclas se mantuvieron en contacto durante 12 hs con agitación magnética. Los sólidos fueron separados de los líquidos por filtración en buchner utilizando papel de filtro Whatman N°42, luego se dejaron secar en estufa a 50° C durante 24 horas siguiendo el procedimiento de *Byler, 1991*.

Los espectros FTIR de los sólidos resultantes en cada caso se muestran en la figura 6.2.1.1b.1, incluyendo el espectro de urea sólida como referencia.

Como puede observarse, todos los espectros presentan las bandas características de la urea.

La asignación se ha realizado considerando la contribución de cada modo vibracional según fuera establecido en la revisión de *Keuleers, 1999*. Atendiendo a la misma, las bandas localizadas en 1630 cm⁻¹ y 1683 cm⁻¹ son atribuidas a las vibraciones δ NH₂, ν CO y ν CN en diferentes proporciones (fundamentalmente NH₂)

La banda a 1683 cm⁻¹, se encuentra desplazada hacia menor frecuencia, localizándose en todos los casos alrededor de 1666 cm⁻¹. Este desplazamiento indica un debilitamiento del enlace N-H, posiblemente debido a la interacción de urea con la estructura zeolítica a través de puentes de hidrógeno.

De la figura 6.2.1.1b.1 se puede inferir que la cantidad de urea en la zeolita es directamente proporcional a la concentración de urea en la solución, y de la intensidad de las bandas mencionadas, puede sugerirse que el mecanismo de interacción es similar en todos los casos.

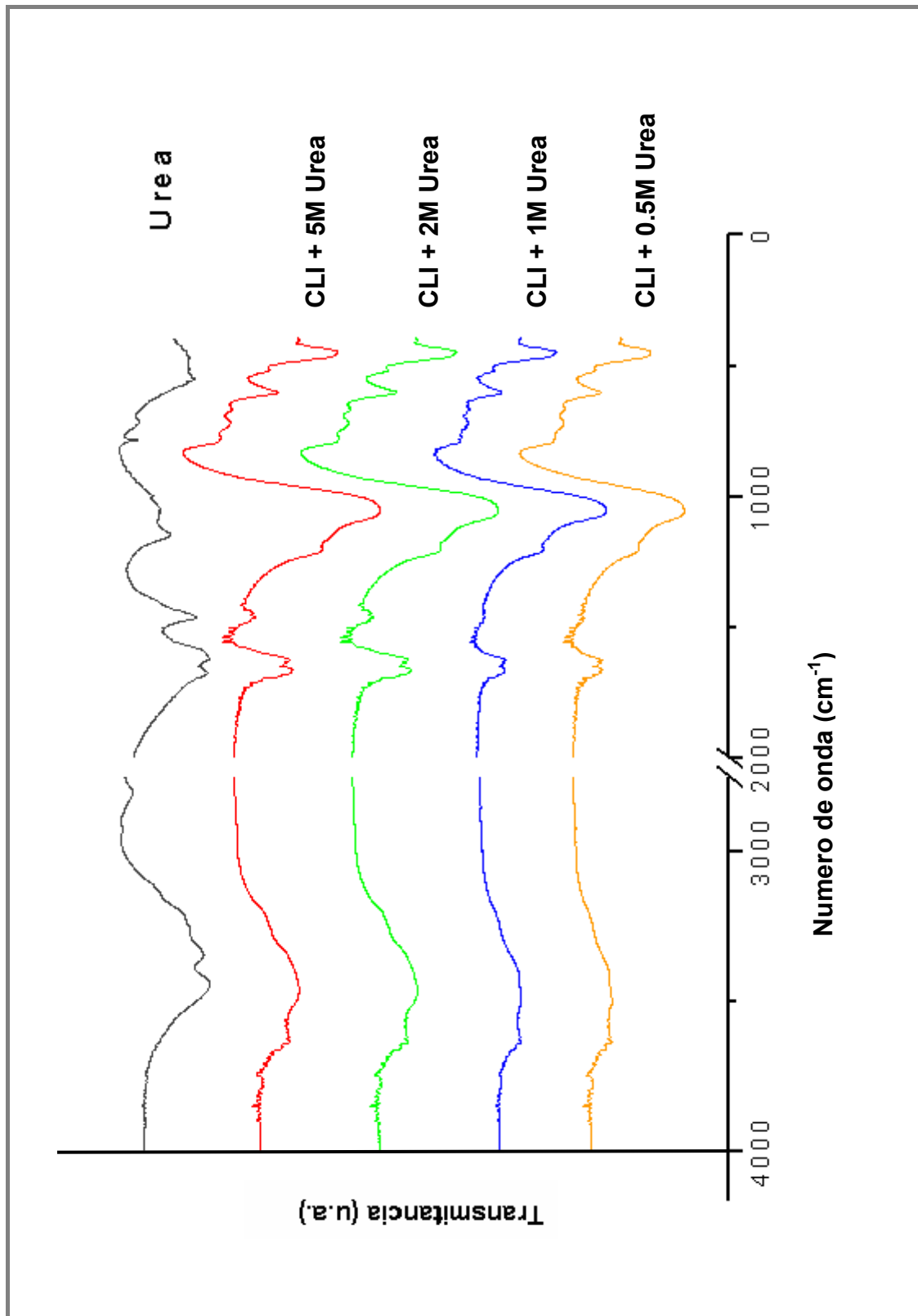


Figura 6.2.1.1b.1: Espectros FTIR de Urea y CLI tratada con soluciones de Urea de diferente concentración, se incluyó el espectro de la Urea pura.

Los ensayos con urea fundida, se realizaron a partir de la droga sólida, utilizando las relaciones de Urea:CLI, 5:10 y 2:10. Los ensayos se realizaron a la temperatura de 135°C, en una mufla con control automático de temperatura. Las dos muestras se trataron a tiempo constante (2 hs), empleando CLI de granulometría menor a 0.5mm. La fusión de la urea se corroboró empleando urea pura en crisol de porcelana como patrón.

Los espectros FTIR se muestran en la figura 6.2.1.1b.2. Se incluyen los espectros de urea pura, de CLI original y de CLI tratada con solución 0.5M de urea con fines comparativos.

En la tabla 6.2.1.1b.1 se muestran los resultados en la zona de interferencia nula, entre 1400 y 1700 cm^{-1} .

A partir de los datos mostrados en la tabla 6.2.1.1b.1 se desprende que:

- Existe interacción urea-zeolita, posiblemente a través de puente de hidrógeno, revelado a partir del desplazamiento de las bandas.
- El tratamiento con urea fundida es el que muestra los FTIR que más se apartan del comportamiento de la urea pura. En este caso, es posible sugerir una interacción a nivel superficial así como el recubrimiento de la superficie UreaCLI. Por otra parte es posible sugerir la posibilidad de ingreso de la molécula a los canales de la zeolita en el sentido longitudinal de la misma (debido a las dimensiones de la molécula y de los canales), por lo que la existencia de urea podría darse en sitios diferentes: externos e internos, modificando la posición y forma de las bandas.

Tabla 6.2.1.1b.1: Posición de las bandas FTIR (en $\nu=\text{cm}^{-1}$) para la CLI tratada con Urea fundida, Urea pura y en solución 0,5M.

CLI/ Urea (fase fundida)		Urea pura	CLI/ Urea solución 0,5M
CLI/Urea =5	CLI/Urea= 2		
1676	1719, 1681-1630	1685	1666
1626	1624	1630 1602	1630
1540	1542		
1512	1513		
1458	1458	1462	1460

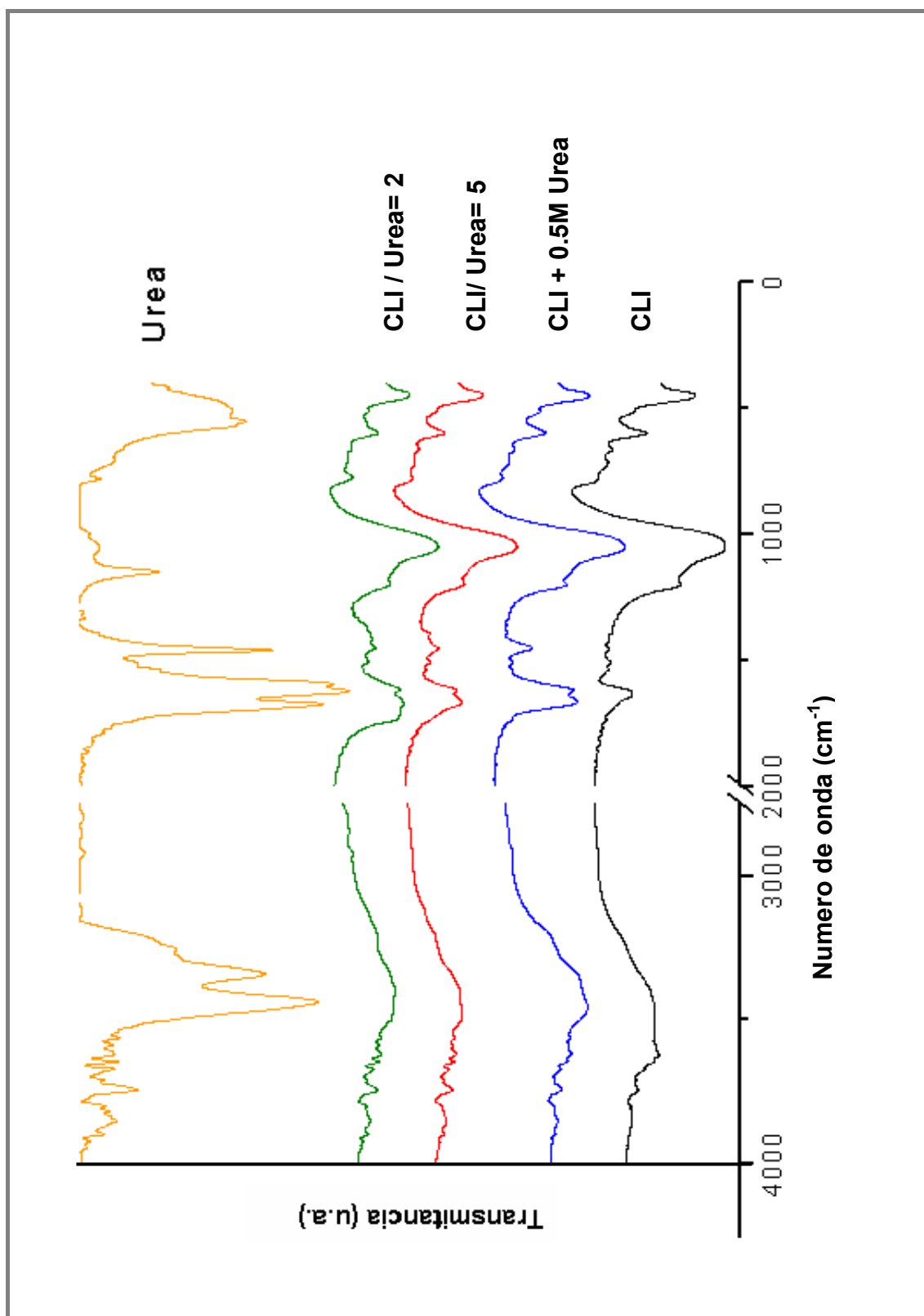


Figura 6.2.1.1b.2: Espectros FTIR de CLI pura, Urea pura y CLI tratada con Urea fundida y con urea en solución

6.2.1.2- Intercambio con Calcio

Las zeolitas muestran diferentes selectividades de intercambio que dependen de las diferentes energías libres de hidratación de los cationes así como de la diferencia en las interacciones electrostáticas de los cationes en el esqueleto covalente (Colella, 1996).

Los equilibrios de intercambio de la CLI incluyendo al amonio y a los elementos alcalinos y alcalinos-terreos más comunes en la naturaleza, muestran la siguiente secuencia en la selectividad $K > NH_4 > Na > Ca > Mg$ (Dikii, 2011).

Sin embargo la proporción de Na y Ca en un mismo depósito queda condicionada a las concentraciones salinas del medio en el que la zeolita se formo.

Resulta interesante la posibilidad de intercambio Na- Ca desde el punto de vista agronómico. En tal sentido se realizaron algunos ensayos tentativos a fin de analizar la posibilidad de enriquecimiento en calcio, ya que en la literatura existen algunos trabajos que indican la posibilidad de obtener CaCLI a partir de una NaCLI (Faghihian, 2005).

En el proceso de intercambio, la difusión del catión está gobernada por la fuerza de interacción del ión saliente con los oxígenos de la estructura de la zeolita, la cual se incrementa con el potencial iónico (PI) del catión (ϕ : relación carga a radio iónico). Así, un alto PI disminuye la difusión del ión, tal como ocurre para el Ca^{2+} y en mayor medida para el Mg^{2+} (Arcoya, 1996). Sin embargo se ha reportado el intercambio de zeolitas naturales por los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , indicando que el mismo ocurre en el orden del 60 a 70 % de la CIC (Faghihian, 2005).

Para realizar los ensayos se utilizó cloruro de calcio dihidratado ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$). Las muestras de CLI utilizadas fueron:

1. Muestra 3978, sin ningún tipo de tratamiento (Z1)
2. Muestra tratada con ácido clorhídrico 0.295M (0,295ZHCl2h) (6.1.1.1), de modo de obtener HCLl
3. Muestra intercambiada con amonio y tratada en mufla durante 4 horas a $400^\circ C$ para eliminar el amonio por formación de amoniaco (NH_4Cl mufla)(6.2.1.1a), como otra forma de obtención de HCLl

6.2.1.2a- Ensayos realizados

Experimentalmente se pesó la muestra sólida y se hidrató con agua destilada durante 12 horas, como se procediera en todos los ensayos de intercambio que se realizaron en este trabajo de tesis. Se preparó solución de cloruro de calcio a partir de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Merk p.a, obteniendo una solución inicial de concentración 0.9386 N, medida por la técnica de titulación con EDTA (Capítulo 4 ítem 6).

La relación sólido:líquido utilizada fue de 1:10. El sistema se mantuvo aislado, sin agitación y a una temperatura de 56 °C durante 48 horas.

Finalmente el sólido fue filtrado y lavado con agua destilada hasta reacción negativa de cloruros.

Las muestras fueron secadas al aire y la concentración de calcio en el sólido se determinó por diferencia a partir de las medidas de concentración de Ca^{2+} en la solución, antes y después del tratamiento.

La tabla 6.2.1.2a.1 muestra los valores de calcio que quedaron retenidos en la estructura de la zeolita para cada uno de los tres ensayos.

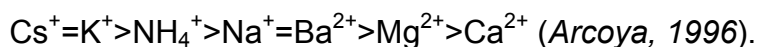
A partir de los datos en la tabla se observa que el tratamiento ácido previo al intercambio mejora la cantidad de calcio que puede ser incorporado en la estructura de la zeolita, el que se encuentra por debajo (45%) del valor hallado para el intercambio con el ión amonio.

Tabla 6.2.1.2a.1: resultados de las muestras tratadas con calcio

Muestra	Meq Ca/g de muestra
Z1	0,528
0,295ZHC12h	0.9006
NH4CL1mufla	0.399

El Na^+ y el Ca^{2+} , localizados en las posiciones M(1) y M(2), son los cationes más fácilmente removidos de la estructura, pero también son los que presentan mayores dificultades para ser incorporados en la misma (Ríos, 2011). Así la velocidad de salida de cationes de la estructura sigue la

secuencia $z\text{-Ca}^{2+} > z\text{-Mg}^{2+} > z\text{-Na}^+ > z\text{-K}^+$, mientras que para la incorporación de cationes en la estructura la secuencia es, según Arcoya et al:



Por lo observado en la tabla 6.2.1.2a.1, el grado de intercambio es muy inferior al reportado en la bibliografía (de Gennaro, 2007) para todas las muestras analizadas. En el caso de CLI original, la baja concentración de Ca, se podría atribuir al alto contenido de sodio que no puede ser removido por la solución. También se observa, para la muestra NH₄CLImufla intercambiada con calcio, que aunque aparentemente el amonio haya sido removido de la estructura por calentamiento, este proceso es parcial en las condiciones experimentales empleadas, como se demostrara precedentemente. Es evidente que la estructura de los canales queda bloqueada para la entrada del calcio, debido seguramente al amonio remanente.

6.2.2- Modificación Aniónica

Las zeolitas presentan la desventaja de interactuar solamente con especies cargadas positivamente debido a las cargas negativas presentes en la superficie, lo que induce a la repulsión de aniones o solutos no iónicos (Reynolds, 2002).

Sin embargo, la carga superficial negativa puede ser modificada por la funcionalización mediante el empleo de surfactantes catiónicos, como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (Wang, 2011). Estos surfactantes catiónicos, o sales cuaternarias de amonio, son demasiado grandes para penetrar en la estructura interna del mineral y quedan adsorbidos, alterando la química de la superficie externa de la zeolita, incrementando la cantidad de carbono orgánico y suministrando una carga positiva (Pérez Cordoves, 2007). De esta manera la zeolita presenta la posibilidad de un intercambio aniónico, así como afinidad por compuestos orgánicos no polares (Bowman, 2000).

Algunas investigaciones (Li, 2002) han demostrado que este procedimiento presenta el inconveniente de reducir, de manera significativa, la adsorción de cationes metálicos en el mineral.

La interacción entre el surfactante y la zeolita determina una capacidad externa de intercambio catiónico CEIC (Sullivan, 1998), que resulta ser una tercera parte de la CIC total (Haggerty, 1994).

En el proceso de adsorción, las moléculas de adsorbato llegan al adsorbente y difunden ocupando completamente los sitios de adsorción. Dependiendo de la estructura del adsorbente, diferentes mecanismos de difusión dominan el proceso, y algunas veces compiten o cooperan entre ellos. El mecanismo dominante depende también del sistema adsorbato-adsorbente en cuestión, así como de las condiciones a las cuales se lleva a cabo el proceso, como la temperatura y la concentración (Susuki, 1990).

Los surfactantes o tensioactivos son especies químicas con una naturaleza o estructura polar- no polar. Por lo tanto, las propiedades generales y el comportamiento de estos agentes se deben al carácter dual de sus moléculas que, por un lado presentan un grupo hidrófilo o cabeza y por otro, un grupo hidrófobo o cola. El surfactante se caracteriza por su tendencia a absorberse en superficies e interfases (Ottewill, 1983).

Por lo antedicho, la superficie externa de una zeolita natural puede modificarse con surfactantes catiónicos, y así incorporar la cualidad de intercambiar aniones (Holmberg, 2002).

6.2.2.1- Complejo Zeolita-Surfactante

Los ensayos se realizaron utilizando dos concentraciones de surfactante, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HAB) y dos tipos de zeolita, una tratada con ácido HCl 0,295 M durante 2 horas (0.295ZHCl2h) (ítem 6.1.1.1).y otra sin ningún tratamiento 3978 (Z1). Posteriormente se incorporó una sal de fósforo soluble y se determinó la cantidad de fósforo adsorbida midiendo la concentración de este elemento en la solución, antes y después del intercambio.

Experimentalmente, se mezclaron 10 grs. de muestra con 200 ml de solución de surfactante. Las soluciones se mantuvieron en agitación durante 9 hs. en sonicador 300ULTRASONIK NEY. Las mezclas fueron filtradas y los sólidos lavados con agua destilada. En la tabla 6.2.2.1.1 se muestran los datos analíticos de la experiencia.

Tabla 6.2.2.1.1: Datos analíticos

muestra	Ci (mg/ L)	Cf (mg/ L)	Surfactante adsorbido (mg C/ g de CLI)	Producto del tratamiento
Z1	114.5	17.4	1.594	SZ114
Z1	47.1	13.6	0.398	SZ47
0.295ZHCl2h	114.5	11	1.850	SZHCl114
0.295ZHCl2h	47.1	9	0.402	SZHCl47

Ref: Ci (concentración inicial de la solución de HBA), Cf (concentración final de la solución de HAB). El producto del tratamiento se identifica SZX donde S: surfactante, Z: zeolita, ZHCl: zeolita ácida y X: Ci

Las concentraciones de surfactante fueron determinadas en solución antes y después del tratamiento, midiendo el carbono orgánico total (TOC Capítulo 4 ítem 9). De los resultados mostrados en la tabla, se observa que en la superficie del sólido previamente tratado con ácido, la concentración de surfactante es levemente mayor que en la muestra original (1.850 mg C/ g y 1.594 mgC/ g respectivamente) cuando se utiliza mayor concentración de surfactante (114.5 mgC/ L). La diferencia en el comportamiento de las muestras se debe probablemente a que aquella previamente tratada con ácido, presenta un mayor número de sitios cargados negativamente. Cuando la concentración de surfactante es menor (47.1 mgC/ L) se observa similar comportamiento de las muestras. Este hecho es indicativo que la cantidad de surfactante resulta insuficiente para lograr la saturación, en coincidencia con lo reportado en la literatura (Li, 2003). Las diferencias observadas también se pueden asociar a las diferentes superficies BET de las muestras.

6.2.2.2- Incorporación de Fósforo en el Complejo Zeolita-Surfactante

Las muestras modificadas previamente, SZ114, SZHCl114, SZ47 y SZHCl47, fueron tratadas con solución de fosfato ácido de potasio (KH_2PO_4) con una concentración equivalente a 31 g de P/ litro y con una relación sólido: líquido de 1:10, durante 20 horas a temperatura ambiente en recipiente cerrado.

Luego del tratamiento, las muestras se filtraron y el sólido se lavó con agua destilada. La concentración de fósforo fue determinada por el método del

molibdato (Capítulo 4 ítem 10). La tabla 6.2.2.2.1 muestra los resultados analíticos.

Tabla 6.2.2.2.1: Resultados analíticos de las muestras tratadas con fósforo

Muestra	M (g)	Vp (ml)	Vw (ml)	[Pi] g P/l	[Pf] g P/l	Pa (mgP/g)	Producto del tratamiento
SZ47	9	90	150	30,9299	10,889	18,93	SZ47P
SZ114	9	90	150	30,9299	11,0738	18,99	SZ114P
SZHCl114	1,68	17	55	30,9299	6,8539	19,24	SZHCl114P
SZHCl47	1,86	19	55	30,9299	7,5102	17,17	SZHCl47P

Ref.: M, masa de muestra utilizada, Vp volumen de solución de fosfato ácido de potasio. Vw, volumen del agua de lavado, Pi concentración inicial de fósforo en la solución, Pf concentración final de fósforo en la solución y Pa concentración de fósforo adsorbida por la muestra

Como puede observarse de los resultados experimentales, la cantidad de fósforo adsorbida resulta similar para todos los ensayos realizados, resultando independientes de la concentración de surfactante en la muestra, de la especie zeolita empleada y de la superficie específica de partida.

6.3- Bibliografía

- ❖ **Arcoya A.**, González J.A., Ilabre G., Seoane X.L., travieso N., **1996**. Role of the counterions on the molecular sieve properties of a clinoptilolite, *Microporous Materials*, 7, 1.
- ❖ **Barrer R. M.**, Murphy E.V.T, **1970**. *J. Chem. Soc., A*, 2506.
- ❖ **Bosacek V.**, Patzelova V., Tvaruzkova Z., Freund D., Lhose U., Schirmer W., Stack H., Thamm H., **1980**. *J. Catal.*, 61, 435
- ❖ **Bolton A. P.**, **1976**. *Experimental Methods in Catalytic Research*, Academic Press, New York, II, 1.
- ❖ **Bowman, R. S.**; Sullivan E. J. y Li, Z., **2000**. Uptake of cations, anions and nonpolar organic molecules by surfactant modified clinoptilolite-rich tuff. In: *Natural Zeolites for the Third Millenium*. Colella, C. y Mumpton, F.A. (Ed.); De Frede Editore, Napoli, Italy; 287.
- ❖ **Breck D.**, **1974**. *Zeolite Molecular Sieves*, J. Wiley and Sons (eds), New York.

- ❖ **Byler** D.M., Gerasimowicz W.V., Stockette V.M., Eberl D.D., **1991**. Infrared spectroscopic examination of the interaction of urea with the naturally occurring zeolite clinoptilolite, *Microchemical Journal*, 44, 130.
- ❖ **Carland** R. M., Aplan F. F., **1988**. En: W.H. Flanf, T.E. Whyte (Eds.), *Perspectives in Molecular Sieve Science*, American Chemical Society, Washington, DC, 293.
- ❖ **Colella** C, **1996**. Ion exchange equilibria in Zeolite minerals, *Mineralium Deposita*, 31, 554.
- ❖ **Çoruh** S., Şenel G., Ergun O. N., **2010**. A comparison of the properties of natural clinoptilolites and their ion-exchange capacities for silver removal, *Journal of Hazardous Materials* 180(1), 486.
- ❖ **Chávez** M. L., de Pablo L., García T. A., **2009**. Adsorption of Ba²⁺ by Ca-exchange clinoptilolite tuff and montmorillonite clay, *Journal of Hazardous Materials* 175(1), 216.
- ❖ **de Gennaro** B., Aprea P., Pepe F., Colella C., **2007**. Cation selectivity of a Ca²⁺ pre-exchanged clinoptilolite tuff, *From Zeolites to Porous MOF Materials - The 40th Anniversary of International Zeolite Conference*, *Studies in Surface Science and Catalysis* 170, 2128.
- ❖ **Dikii** N., Dovbnya A., Lyashko Y., Medvedev D., Medvedeva E., Uvarov V., Achkasov K., **2011**. Diffusion of sodium, potassium, calcium, manganese, and radon in tuff and clinoptilolite under leaching, *Technical Physics*, Vol. 56 Issue 7, p1018.
- ❖ **Faghihian** H., Bowman R. S., **2005**. Adsorption of chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations, *Water Research* 39, 1099.
- ❖ **Flanigen** E.M., Khatami H., Szymansky H.A., **1971**. *Adv. Chem. Series*, 101, 201
- ❖ **Garcia-Basabe** Y., Rodriguez-Iznaga I., de Menorval L., Llewellyn P., Maurin G., Lewis D. W, Binions R., Autie M., Ruiz-Salvador R., **2010**. Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization, *Microporous and Mesoporous Materials* 135(1), 187.

- ❖ **Giannetto Pace** G., Montes Rendón A., Rodriguez Fuentes G., **2000**. ZEOLITAS Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales, Innovación Tecnológica (eds).
- ❖ **Granada**, M., Pérez-Cordoves, A. I., Díaz-García, M. E., **2006**. Trends in Analytical Chemistry. Vol. 25, No. 1.
- ❖ **Haggerty**, G. M. y Bowman, R. S., **1994**. Sorption of chromate and other inorganic anions by organozeolite. *Environmental Science and Technology*. 28(10), 452.
- ❖ **Holmberg** K., Jonson B., Kronberg B., Lindman B.; en *Surfactans and Polymers in Aqueous Solution*; (K. Holmberg; B. Jonson; B. Kronberg; B. Lindman; Eds) **2002**; John Wiley & Sons, Göterborg; Lund, Stockholm, pág 1.
- ❖ **Inglezakis** V.J., Loizidou M.M., Grigoropoulou H.P., **2004**. Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility, *Journal of Colloid and Interface Science* 275, 570.
- ❖ **Inglezakis** V.J., **2005**. The concept of “capacity” in zeolite ion-exchange Systems, *Journal of Colloid and Interface Science* 281, 68.
- ❖ **Kumar Jha** V., Hayashi S, **2009**. Modification on natural clinoptilolite zeolite for its NH_4^+ retention capacity, *Journal of Hazardous Materials* 169(1), 29.
- ❖ **Kesraoui-Ouki** S., Kavannagh M., **1997**. *Waste Manage. Res.* 15, 383.
- ❖ **Keuleers** R, Desseyn H.O., Rousseau B., Van Alsenoy C., **1999**. Vibrational Analysis of Urea, *J. Phys. Chem.*, 103, 4621.
- ❖ **Li**, Z.; Alessi, D. y Allen, L., **2002**. Influence of quaternary ammonium on sorption of selected metal cations onto clinoptilolite zeolite. *Journal of Environmental Quality*. 31, 1106.
- ❖ **Li** Z., **2003**. Use of surfactante- modified zeolite as fertilizar Carriers to control nitrate release, *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 181.
- ❖ **Li** L. Y., Tazaki K., Lai R., Shiraki K., Asada R., Watanabe H., Chen M., **2008**. Treatment of acid rock drainage by clinoptilolite — Adsorptivity and structural stability for different pH environments, *Applied Clay Science* 39(1), 1.
- ❖ **Maher** P.K., Hunter F.D., Scherzer J., **1971**. *Adv, Chem. Series*, 101, 266

- ❖ **Mauge F., 1985.** Tesis Doctoral, Universidad Claude Bernard, Lion I, Francia.
- ❖ **Mitrovic B., Vitorovic G., Vitorovic D., Dakovic A., Stojanovic M., 2007.** AFCF and clinoptilolite use in reduction of ^{137}Cs deposition in several days' contaminated broiler chicks, *Journal of Environmental Radioactivity* 95(2), 171.
- ❖ **Müjgan Çulfaz, Melek Yağız, 2004.** Ion exchange properties of natural clinoptilolite: lead–sodium and cadmium–sodium equilibria, *Separation and Purification Technology* 37, 93.
- ❖ **Nour El-Dien F.A., Ali M.M., Zayed M.A., 1997.** Thermodynamic study for the $(\text{NH}^+ - \text{K}^+)$ exchange on K-saturated clinoptilolite, *Thermochimica Acta* 307, 65.
- ❖ **O'Donovan A.W., O'Connor C.T., Koch K.R., 1995.** Effect of acid and steam treatment of Na and H- Mordenite on their structural, acidic and catalytic properties, *Microp. Mater.*, 5, 185.
- ❖ **Ottewill R.H., en *Surfactants*; (Th.F. Tadros; Ed); 1983, Academic Press, London, pág 1.**
- ❖ **Pérez Cordoves A. I., Granda Valdés M., Torres Fernández J. C., Pina Luis G., García-Calzón J. A., Díaz García M. E., 2007.** Characterization of the binding site affinity distribution of a surfactant-modified clinoptilolite, *Microporous and Mesoporous Materials* 109(1), 38.
- ❖ **Reynolds, J. P.; Jeris, J. S. y Theodore, L., 2002.** *Handbook of Chemical and Environmental Engineering Calculations*. 1ª ed., Wiley-Interscience. EUA.
- ❖ **Ríos C. A., Williams C. D., Castellano O. M., 2011.** Hydrothermal treatment at low temperature of a clinoptilolite-rich tuff in NaOH, KOH and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions, *Ingeniería y Competitividad*, Vol. 13 Issue 1, p131.
- ❖ **Rivera A., Farías T., de Ménorval L., Autié-Castro G., Yee-Madeira H., Contreras J. L., Autié-Pérez M., 2011.** Acid natural clinoptilolite: Structural properties against adsorption/separation of *n*-paraffins, *Journal of Colloid And Interface Science* 360(1), 220.
- ❖ **Rodriguez-Fuentes G., Ruiz-Salvador A.R., Mir M., Picazo O., Quintana G., Delgado M., 1998.** Thermal and cation influence on IR vibrations of

modified natural clinoptilolite, *Microporous and Mesoporous Materials* 20, 269.

- ❖ **Rožić M.**, Cerjan-Stefanović Š., Kurajica S., Rožmarić Mačefat M., Margeta K., Farkaš A, **2005**. Decationization and dealumination of clinoptilolite tuff and ammonium exchange on acid-modified tuff, *Journal of Colloid and Interface Science* 284,48.
- ❖ **Sprynskyy M.**, Golembiewski R., Trykowski G., Buszewski B., **2010**. Heterogeneity and hierarchy of clinoptilolite porosity, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71(9), 1269.
- ❖ **Sullivan, E. J.**; Hunter, D. B. y Bowman, R. S., **1998**. Fourier transform raman spectroscopy of sorbed HDTMA and the mechanism of chromate sorption to surfactant-modified clinoptilolite. *Environmental Science and Technology*. 32, 1948.
- ❖ **Suzuki, M.**, **1990**. *Adsorption Engineering*. 1ª ed. Editoriales Kodansha y Elsevier, Tokio.
- ❖ **Wang Y.**, Liu S., Xu Z., Han T, Chuan S., Zhu T., **2006**. Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite, *Journal of Hazardous Materials* 136(3), 735.
- ❖ **Wang H.**, Huang H, Jiang j J., **2011**. The effect of metal cations on phenol adsorption by hexadecyl-trimethyl-ammonium bromide (hdtma) modified clinoptilolite (Ct.), *Separation and Purification Technology* 80(3), 658.
- ❖ **White D. A.**, Bussey R. L., **1997**. Water sorption properties of modified clinoptilolite, *Separation and Purification Technology* 11, 137.

7- Uso Agronómico de las Zeolitas

Debido al incremento demográfico global y sus requerimientos alimenticios, en los últimos años y a fin de subsanar el problema planteado, grandes extensiones de la superficie terrestre con suelos de buena calidad o eventualmente útiles para el desarrollo agronómico son usados en forma continua, disminuyendo drásticamente y progresivamente su potencialidad (*Malekian, 2011*). Por otra parte, millones de hectáreas inactivas o forestadas son diariamente destinadas a nuevos cultivos, situación que, conjuntamente con los problemas asociados al cambio climático y al avance de las urbanizaciones, están conduciendo a la disminución de terrenos cultivables, la degradación de los suelos en uso y consecuentemente a la desertificación a mediano o largo plazo.

Tradicionalmente, la investigación y desarrollo en el uso de fertilizantes ha estado dirigida a la optimización del beneficio económico generado a partir del agregado de un determinado nivel de nutrientes. En los últimos tiempos y sobre todo en los países desarrollados, se ha focalizado el interés en minimizar los efectos potencialmente adversos del uso de ciertos fertilizantes que pueden impactar negativamente sobre el ambiente (*Tihmillioglu, 1996; Bhardwaj, 2012*). La fertilización nitrogenada es la que mayor atención requiere en este marco. Está demostrado que la producción agrícola participa activamente de la contaminación nitrogenada de napas y de aguas superficiales (*Adiscott, 1995*). Un comentario similar, aunque algo menos notorio, suele darse con el aporte de fósforo.

La fertilización y el proceso de mineralización en un sistema de interés agronómico, potencian la lixiviación de las formas minerales del nitrógeno, provocando un impacto negativo sobre el ambiente. En efecto, el aumento del contenido de nitrógeno en el suelo, genera en las aguas superficiales un fenómeno conocido como eutrofización (*Ocio de Armentia y Mampo, 1992*). En nuestro país, los procesos de contaminación con nitratos en suelos de producción agrícola indican que la problemática es importante requiriendo de una urgente atención para su remediación (*Andriulo, 2000*).

El exceso de nitrógeno, no aprovechado por el cultivo, queda disponible, debido a la elevada movilidad del anión, siendo transportado por el agua percolante (*Doula, 2012*). De esta forma, a mayor dosis de fertilizante, mayor será la mineralización edáfica en el largo plazo (*Andriulo, 1999; Rimski-Korsakov, 2000*).

Ante esta problemática, se evalúan actualmente alternativas para el empleo de fertilizantes de liberación lenta. En ese contexto, el empleo de aluminosilicatos naturales con gran facilidad de intercambio y de liberación de especies nitrogenadas significa una estrategia interesante que puede ser aplicada para evitar los problemas comentados (*Ming, 1996*).

Es de destacar que las zeolitas, por sus propiedades específicas, pueden ser consideradas como sistemas que no sólo permiten abordar la problemática del nitrógeno en suelos sino también el aporte controlado de otros macro y micro nutrientes, atendiendo así las necesidades específicas de acuerdo al tipo de cultivo desarrollado. Es por esa razón que las zeolitas, desde la antigüedad juegan un rol destacado en el ámbito agronómico, dirigiendo su cometido, desde entonces, al desarrollo de una agricultura sustentable.

La práctica más específica que hizo uso de la conexión entre los suelos y las zeolitas naturales se halla referida al empleo de técnicas que se desarrollaron en Japón en los inicios del siglo pasado (*Minato, 1968*). La base de la potencialidad agronómica de estos materiales puede explicarse en función de las tres propiedades básicas de éstos materiales: capacidad y selectividad al intercambio iónico, modificación de la granulometría del suelo y retención hídrica.

Al respecto cabe mencionar el uso de zeolitas naturales como sustratos de cultivos sin suelo (sustratos zeopónicos), en el que se combinan propiedades físicas y químicas de estos aluminosilicatos porosos:

- a) CIC posibilitando el almacenaje de nutrientes (por ej. K, N, Ca, Fe, Mg) necesarios para el crecimiento vegetal,
- b) Incorporación de elementos traza útiles para el metabolismo celular,
- c) Posibilidad de adsorción de compuestos fosfatados (completando la tríada de elementos esenciales N, P, K)

d) Almacenaje de agua, reteniendo entre un 20 o 30 % de la misma según la granulometría (20 % para tamaño 1-5 mm), lo que constituye una reserva importante comparable con los mejores suelos,

e) Soporte mecánico para raíces y pelos adsorbentes de las plantas, comportándose, de esta manera, en forma similar al complejo mineral de un suelo.

f) Oxigenación de raíces durante la adsorción de agua, dado que es conocido el proceso de transporte de gases por los canales zeolíticos así como del O₂ disuelto en el agua que circula por las cavidades y canales.

Para el abordaje del problema de remediación de suelos mediante el empleo de algunas de estas especies minerales, es necesario hacer referencia a dos aspectos:

1.- suelo como sistema complejo natural

2.-perspectivas básicas y aplicadas que surgen de la posibilidad de modificación química de las zeolitas naturales, las que permiten incrementar la efectividad de su comportamiento en el proceso de interacción con el suelo y por ende de la producción agrícola.

El término suelo tiene muchos significados, si bien la definición mas tradicional es considerarlo como “el medio natural que permite el crecimiento de las plantas”.

Es bien sabido que en el suelo se encuentran los productos de transformación de sustancias orgánicas y minerales que, sobre la superficie terrestre, se han visto sometidas a la influencia de factores ambientales (meteorización). En el sistema espacio-tiempo esos productos se agregan con una organización y morfología determinadas, influyendo en el crecimiento de las plantas y soportando las bases para el desarrollo de la vida de animales y humanos.

De acuerdo a una definición taxonómica reciente y acorde con conceptos bio-geo-físico-químicos se puede considerar al *suelo como un cuerpo natural, constituido por especies inorgánicas (minerales) y materia orgánica, de*

diferente estado de agregación (sólido, líquido y gaseoso) que ocurre a nivel de la superficie de la tierra, ocupa un espacio y es caracterizado como un complejo sistema heterogéneo o multifásico, que se presenta en forma de horizontes o capas, perfectamente distintivas. Puede ser modificado como resultado de la adición, pérdida, transferencia y transformaciones de materia y energía jugando un rol importante la actividad biológica. Ese sistema, en su conjunto, cumple una función de soporte y nutriente de las plantas en un entorno natural.

7.a- Zeolitas y Pedogénesis

Es bien conocido que las zeolitas naturales son a menudo relacionadas a la génesis de suelos y al desarrollo de sustratos pedogénicos. Se ha establecido que es posible diferenciar la presencia de zeolitas en suelos según la naturaleza del medio (ácido o básico).

En ambientes de tipo ácido, es común que la CLI y la MOR, productos de la alteración de material volcánico, sufran procesos de meteorización, en los que las especies pierden su típico hábito cristalino, exhibiendo bordes redondeados y morfologías alteradas.

En entornos alcalinos es común encontrar una variación en la composición y contenido del material zeolítico a lo largo del perfil del suelo. El proceso ocurre a través de una variación en el intercambio catiónico, que se traduce en un incremento del sodio y una disminución del calcio intercambiables, fenómeno que ocurre desde la superficie a la profundidad. La variación en la distribución es interpretada como una evidencia de la meteorización del precursor volcánico y de la zeolita formada a través de un proceso pedogénico, en el que la meteorización del sustrato ocurre desde la superficie a la profundidad del nivel. Para el caso de la CLI el Na es el catión más abundante (porcentaje aproximado 65 % Na, 15 % K, 8 % Ca, 12 % Mg), en tanto que la HEU es caracterizada por la abundancia de Ca. Sin embargo la identidad mineralógica y su hábito morfológico se preservan en su totalidad, con cristales bien formados, superficies limpias y aristas agudas aún en horizontes en el que el contenido en zeolita es menor y la pedogénesis más intensa. En gran parte, la preservación estructural es atribuida a la presencia

de carbonatos de Ca y Mg los cuales actúan generando un buffer a un pH “fisiológico” con valores de alrededor de 8, pero siempre inferiores a 8,5.

7.b- Degradación del suelo

Desde un punto de vista ambiental, el suelo puede ser considerado una fuente primaria no renovable, que, una vez afectada, puede ser rehabilitada pero a través de un proceso muy lento. De hecho, un impacto antrópico o algunas catástrofes (inundaciones, sequías, procesos volcánicos, etc) pueden arruinar, en espacios de tiempo breves (minutos u horas), aquello que la pedogénesis ha tomado centurias en construir, conduciendo a la degradación del suelo e incluso a la desertificación. Entre los impactos antrópicos responsables de la reducción de la capacidad de los suelos para producir un beneficio, pueden mencionarse una serie de factores entre los que merecen citarse el incorrecto manejo de los cultivos, el uso continuado de los mismos por mucho tiempo sin la posibilidad de una reparación, el efecto de la cantidad y calidad de las fuentes de agua, la polución del ambiente en general (agua/aire), el abandono de zonas rurales y silvestres, la presencia de asentamientos ilegales, etc.

En general, el término degradación se define como la alteración de todos los aspectos del entorno natural debido a las acciones humanas, que impide cuali y cuantitativamente la producción de cultivos rentables. Una de las mayores fuentes de degradación de los suelos, a su vez con un alto impacto ambiental, es la contaminación de los mismos debido a la adición de elementos que producen un efecto adverso a su funcionalidad, situación que, de no reparar a tiempo puede conducir a la desertificación. Las variaciones climáticas así como el uso indebido de los suelos, la ausencia de nutrientes, y la presencia de contaminantes influyen para que se generen terrenos áridos, semiáridos y áreas sub-húmedas que resultan incapaces de producir buenos servicios y conllevan a un inadecuado desarrollo socio económico regional.

En nuestro país, y en particular en la región pampeana, las características edafoclimáticas y la intensificación en el uso de fertilizantes nitrogenados acaecida a partir de la década del 70, predisponen situaciones que facilitan la ocurrencia de dicha problemática.

Es de destacar que la dinámica del nitrógeno en sistemas suelo-aire-agua ha sido objeto de gran interés en la literatura científica, debido al relevante rol que el nitrógeno desempeña en la producción agrícola y a la importancia de su uso racional. La volatilización de NH_3 cuando se aplica urea como fuente nitrogenada, ha sido una problemática históricamente estudiada (Al Kanani, 1991). En nuestro país, las pérdidas de N por volatilización pueden alcanzar magnitudes variables, llegando a valores del 50%, según reportan trabajos realizados en la región central de Santa Fe (Fontanetto, 1999). La volatilización de NH_3 es un complejo proceso afectado por factores intrínsecos del suelo como pH, CIC, capacidad buffer y actividad ureásica; factores climáticos como temperatura y humedad, y factores de manejo, como tipo de fertilizante, método de aplicación y presencia de residuos de cosecha (Bolado Rodriguez, 2003).

Para contribuir a la recuperación de áreas afectadas por los diferentes factores que inciden en la pérdida de la calidad de los suelos y simultáneamente para evitar que la fertilización resulte una nueva fuente de agresión ambiental, se requiere el desarrollo de técnicas aptas de reposición a fin de contribuir al restablecimiento de la funcionalidad y productividad. En este contexto la aplicación de tobas zeolitizadas se ha planteado dentro de las estrategias de rehabilitación y reconstrucción de suelos, asegurando también la protección ambiental. En particular el empleo de zeolitas se encuentra dirigido a favorecer la producción de cultivos intensivos que signifiquen una fuente de alimentación a nivel regional y un incremento de la capacidad socio-económica de vastas zonas.

7.1- Lixiviación de nitrógeno: hipótesis de trabajo

Se plantea la hipótesis referida al empleo de zeolita como soporte de nitrógeno que, a través de un proceso de interacción permita la lixiviación controlada de este elemento para el consumo progresivo de la planta, reduciendo la problemática ambiental de la fertilización nitrogenada.

Para ello se propuso analizar la dinámica de las formas inorgánicas de nitrógeno en los líquidos lixiviados del sistema suelo- NH_4Cl para evaluar la incidencia de la utilización de zeolitas como complemento en la fertilización

nitrogenada. Se pretende brindar pautas tecnológicas de su empleo como alternativa a técnicas tradicionales de fertilización.

7.1.1- Sistema de estudio

Para el estudio, se seleccionaron dos suelos de la región Pampeana, a los cuales se les determinaron las características físico- químicas y texturales mediante la metodología descripta en el Sistema de Apoyo Metodológico a los Laboratorios de Análisis (SAMLA, 2004), desarrollada por la Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca de la Nación y la Asociación Argentina de la Ciencia del Suelo.

- Área NO de la provincia de Buenos Aires: partido Lincoln. Región conocida como pampa arenosa y su clasificación taxonómica es Hapludol Típico (INTA, 1990). Identificado como suelo **C**.

- Área NE de la provincia de Buenos Aires: partido de Magdalena. Región conocida como pampa deprimida y se clasifica taxonómicamente como Argiudol Típico (INTA, 1990). Identificado como suelo **N**.

Las características de los suelos seleccionados son mostradas en la tabla 7.1.1.1. Se realizó la determinación de pH, CE., CIC, CO, Nt. (donde CE= Conductividad eléctrica, CO= Carbono orgánico, Nt = nitrógeno total) y textura.

Tabla 7.1.1.1: Determinaciones analíticas del Horizonte A de ambos suelos

Determinación	Unidades	Suelo C	Suelo N
pH 1:2,5		5,6	5,4
C.E.	[dS m ⁻¹]	0,8	1,2
C.I.C.	[cmolc kg ⁻¹]	15,2	20,3
Ca+2 int.	[cmolc kg ⁻¹]	8,2	13,5
Mg +2 int.	[cmolc kg ⁻¹]	1,5	1,9
Na+ int.	[cmolc kg ⁻¹]	0,2	0,3
K+ int.	[cmolc kg ⁻¹]	1,5	1,2
C.O.	%	2,0	2,4
M.O.	%	3,4	4,1
Nt	%	0,18	0,22
Relación C/N		11	11
Textura		Franco- Arenosa	Franca
P	[mg kg ⁻¹]	15	25
Arena	%	51	31
Limo	%	32	44
Arcilla	%	17	25
Retención Hídrica			
0,3 atm	%	22	33
15 atm	%	9	12

Asimismo, la zeolita a ser empleada como fertilizante fue la identificada con el número 3978 de diferente granulometría, la que fue intercambiada con NH_4^+ (NH_4Cl), tal como fue indicado en el Capítulo 6.

7.1.2- Ensayos SUELO-ZEOLITA

Las pruebas dirigidas a la evaluación de la potencialidad del material como fertilizante se realizaron en la Cátedra de Edafología de la Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales UNLP, en colaboración con la Prof. Dra. M Vazquez y el Ing. Agr. G Millan.

Los ensayos, se realizaron en macetas bajo cubierta, con un diseño completamente al azar y arreglo factorial (dosis, tipo de fertilizante). Las macetas contenían 300g de suelo y fueron fertilizadas con urea (en adelante U) y con Z1 y Z4 intercambiadas con NH_4^+ , en dosis correspondientes a 60, 120 y 180 kg ha^{-1} de N para cada muestra fertilizante. Un resumen de los tratamientos se muestra en la Tabla 7.1.2.1.

El suelo fertilizado con las respectivas dosis, se mantuvo a 90 % de capacidad de campo mediante riegos realizados con agua destilada.

Tabla 7.1.2.1: Detalle de los tratamientos (T: testigo, Z4: zeolita con granulometría entre 4-8 mm, Z1: Zeolita de granulometría entre 1-2 mm, U: urea)

Dosis de nitrógeno (Kg ha^{-1})	Z1	Z4	U
0	T	T	T
60	Z1 60	Z4 60	U 60
120	Z1 120	Z4 120	U 120
180	Z1 180	Z4 180	U 180

Cada 7 días se realizó un lavado con el agregado adicional de un contenido de agua equivalente al 50% de la capacidad de campo, recogiendo el lixiviado a las 24 horas con la finalidad de analizar la concentración de NO_3^- . Este análisis se realizó por colorimetría con ácido fenoldisulfónico (Jackson, 1964).

En los gráficos de las figuras 7.1.2.1 a 7.1.2.4 se exponen los datos analíticos obtenidos a partir de los lixiviados semanales por un período de 4 semanas para ambos suelos.

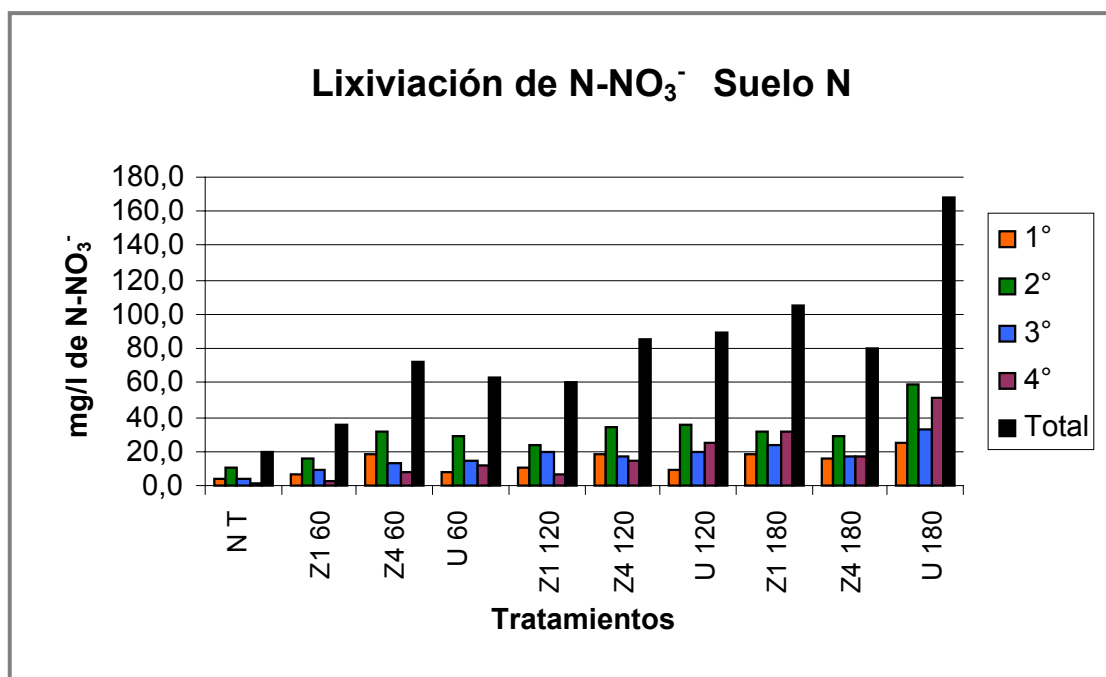


Figura 7.1.2.1: Contenido de N-NO₃⁻ en los lixiviados recogidos por semana para los tratamientos ensayados en el suelo N. (NT, suelo testigo).

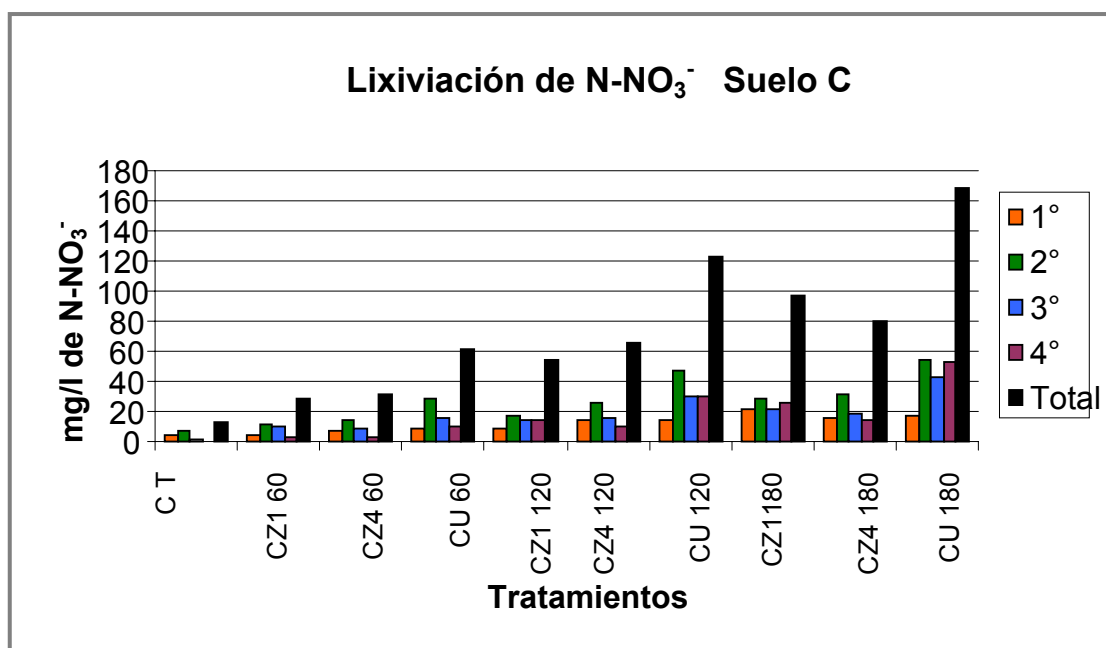


Figura 7.1.2.2: Contenido de N-NO₃⁻ en los lixiviados recogidos por semana para los tratamientos ensayados en el suelo C. (CT suelo testigo)

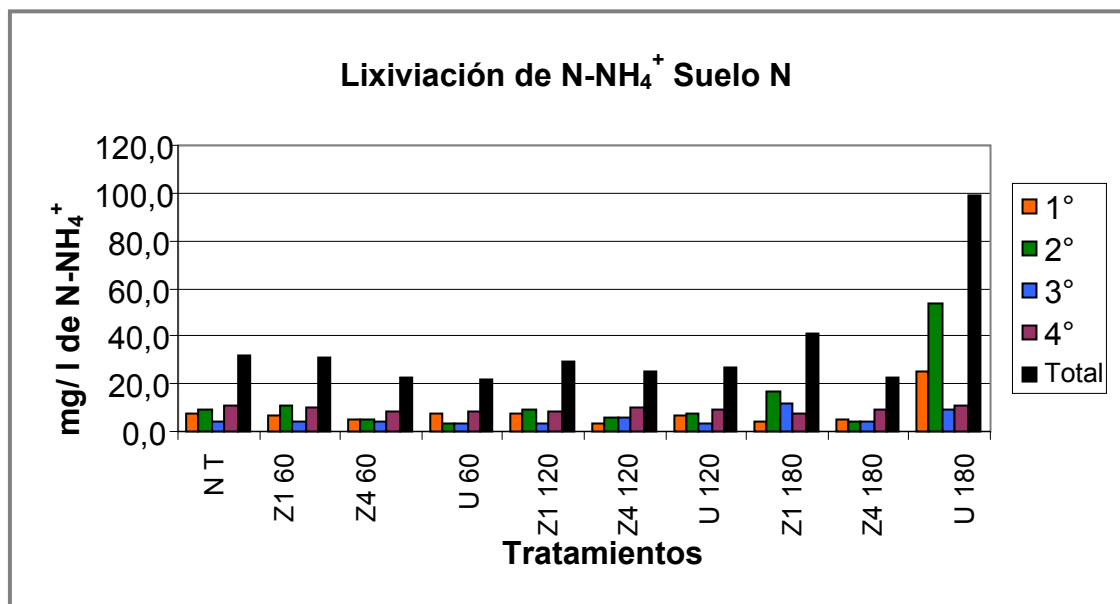


Figura 7.1.2.3: Contenido de N-NH₄⁺ en los lixiviados recogidos por semana para los tratamientos ensayados en el suelo N.

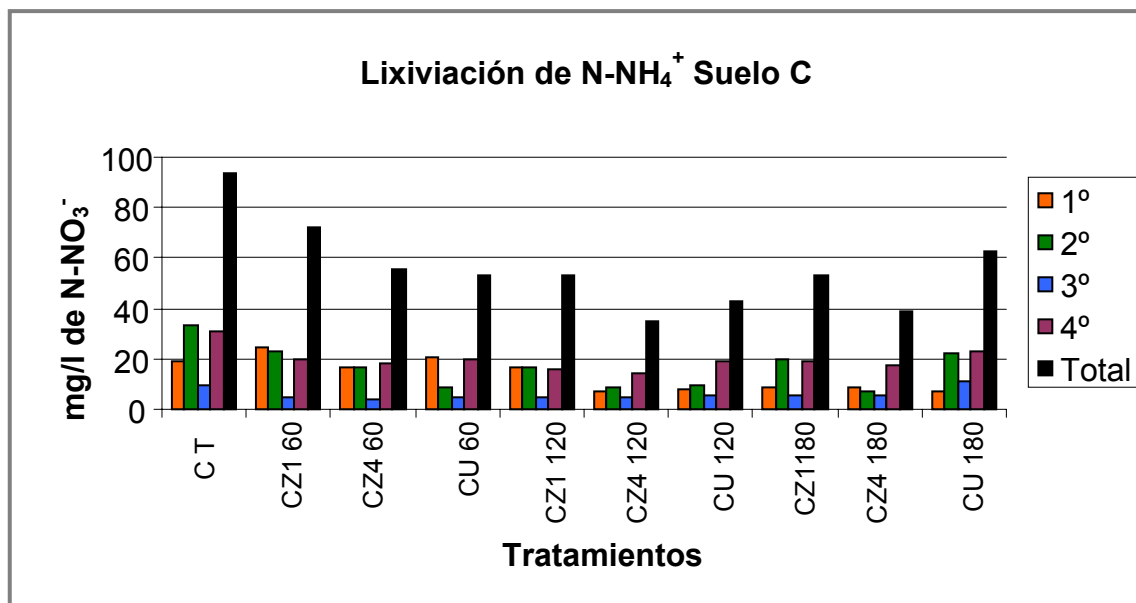


Figura 7.1.2.4: Contenido de N-NH₄⁺ en los lixiviados recogidos por semana para los tratamientos ensayados en el suelo C.

7.1.2.1- Análisis estadístico

Se realizó el análisis paramétrico de la varianza con arreglo factorial y la comparación de medias mediante el test de Tukey. En las Figuras 7.1.2.1.1 y 7.1.2.1.2 se presentan los gráficos de valores de nitrógeno total (NO₃⁻+NH₄⁺)

para los dos tipos de suelos recogidos durante las 4 semanas en los distintos tratamientos. El análisis se efectuó para cada dosis de fertilizante por separado.

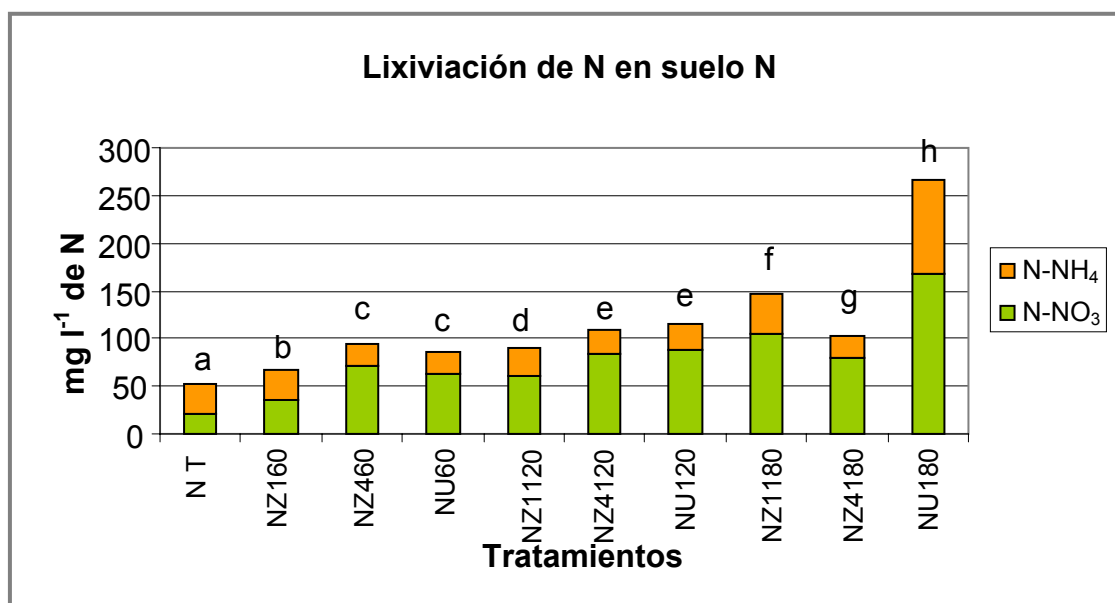


Figura 7.1.2.1.1: Análisis estadístico (Test de Tukey) de los resultados de N- recogidos en los lixiviados de 4 semanas. (Letras diferentes: $p > 0,05$).

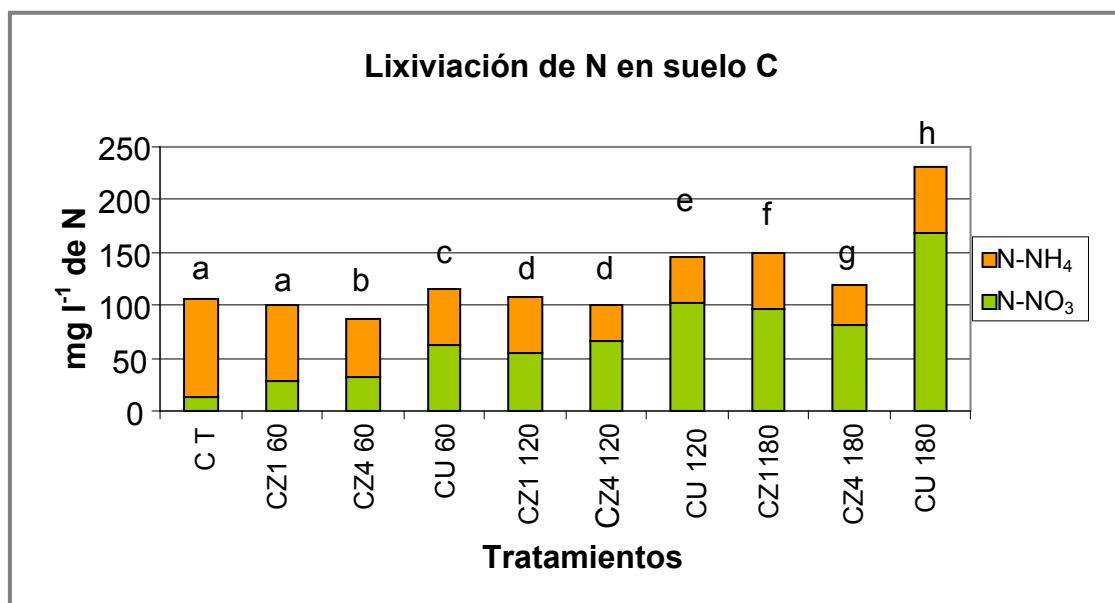


Figura 7.1.2.1.2: Análisis estadístico (Test de Tukey) de los resultados de N- recogidos en los lixiviados de 4 semanas. (Letras diferentes: $p > 0,05$).

De los resultados del análisis estadístico se puede establecer una relación entre fertilizante/dosis que sugiere una mayor interacción entre el amonio y la zeolita a medida que la concentración del catión aumenta. Este proceso se estudió en el Capítulo 6, verificándose que el equilibrio Na-NH₄, se ve favorecido por la relación de concentración NH₄/Na y por la selectividad de la CLI por el catión de mayor tamaño. Este efecto que se manifiesta por la incorporación efectiva a la red de la especie catiónica amonio (y afinidad con la estructura covalente) provoca una mayor estabilidad del catión en la red y una posibilidad de salida y/o intercambio con los cationes del suelo de diferente magnitud. Como consecuencia, existe una disminución significativa de los NO₃⁻ lixiviados en los sistemas conteniendo zeolita respecto a aquellos conteniendo urea sola. Sin embargo el tamaño de partícula también afecta la lixiviación habiéndose comprobado que la misma es menor para las dosis mas concentradas en las partículas de mayor tamaño.

Para la dosis de 120 kg ha⁻¹ se observa una significativa disminución de la lixiviación de NO₃⁻ para el tratamiento de CLI Z1, en relación a U y Z4, indicando un balance entre concentración y tamaño de partícula. Para la dosis de 60 kg ha⁻¹ se observó un comportamiento diferencial de los tratamientos, registrando la siguiente secuencia de lixiviación Z1 < urea ~ Z4. Estas diferencias pueden ser asignadas a la interacción de las especies NH₄CLI en los diferentes tipos de suelo, pudiendo indicarse que el mecanismo de la lixiviación se encuentra mas relacionado a las características de estructura respecto a la superficie de contacto. Por lo tanto una mayor concentración de amonio en las posiciones internas de la zeolita significa, desde el punto de vista edafológico, una mayor disponibilidad de la especie catiónica.

7.1.2.2- Análisis comparativo por FTIR de los materiales luego de los tratamientos de lixiviación

Los materiales zeolíticos residuales luego de las experiencias realizadas fueron analizados por espectroscopía FTIR. Los espectros de las muestras de zeolitas usadas en cada uno de los suelos para las diferentes granulometrías son mostrados en las figuras 7.1.2.2.1, 7.1.2.2.2, 7.1.2.2.3, y 7.1.2.2.4. En ellos se observa una clara disminución de la intensidad de las bandas localizadas en

la zona de 1400 cm^{-1} (asignada a la deformación angular de la especie amonio) así como la correspondiente a los estiramientos antisimétricos del enlace N-H en la zona de 3000 cm^{-1} (Tomazović, 1996). La variación en la intensidad de esta banda está en concordancia con la tendencia observada en el ítem anterior. Es de destacar que, si bien se observa un comportamiento similar en ambos tipos de suelos, resultando la urea la especie de mayor aporte de nitrato, el suelo limo arcilloso (N) fertilizado con NH_4Cl muestra marcadas diferencias dependiendo del tamaño de partícula (la lixiviación resulta comparativamente mayor para el material de menor granulometría). Evidentemente, en este caso el tamaño de partícula favorece los procesos de intercambio entre las especies zeolíticas y arcillosas.

Para el suelo arenoso el comportamiento no muestra diferencias significativas (atribuidas a la baja afinidad con el material silíceo). En general, los resultados concuerdan con los trabajos realizados por *Ming et al, 1989; Meier, 1986 y Barbarick et al, 1984* quienes registraron una disminución de la lixiviación del NO_3^- en la zona insaturada del suelo y por lo tanto una reducción de los riesgos de contaminación de las aguas superficiales y profundas, cuando se utilizó el vehículo zeolita.

La alta capacidad de intercambio que poseen las zeolitas en general y la afinidad hacia el ión NH_4^+ que presenta la CLI en particular, explican el comportamiento de estos materiales. Dicha afinidad (*Chelischev, 1988*) justifica la disminución de la lixiviación de NO_3^- ya que al retener al ión NH_4^+ disminuye la velocidad del proceso de nitrificación. Evitar la lixiviación del NO_3^- permite el mantenimiento del recurso hídrico de la región, disminuyendo problemáticas futuras relacionadas con la salud así como la provisión de agua de buena calidad para el desarrollo esencial de la vida humana.

Asimismo, la paulatina liberación del amonio desde las posiciones intrared inciden positivamente en la práctica de la fertilización, aumentando la eficiencia del fertilizante en el ciclo del cultivo, aspectos sugeridos por *Meravishvili et al (1980) y mas recientemente por Soca et al (2004)*.

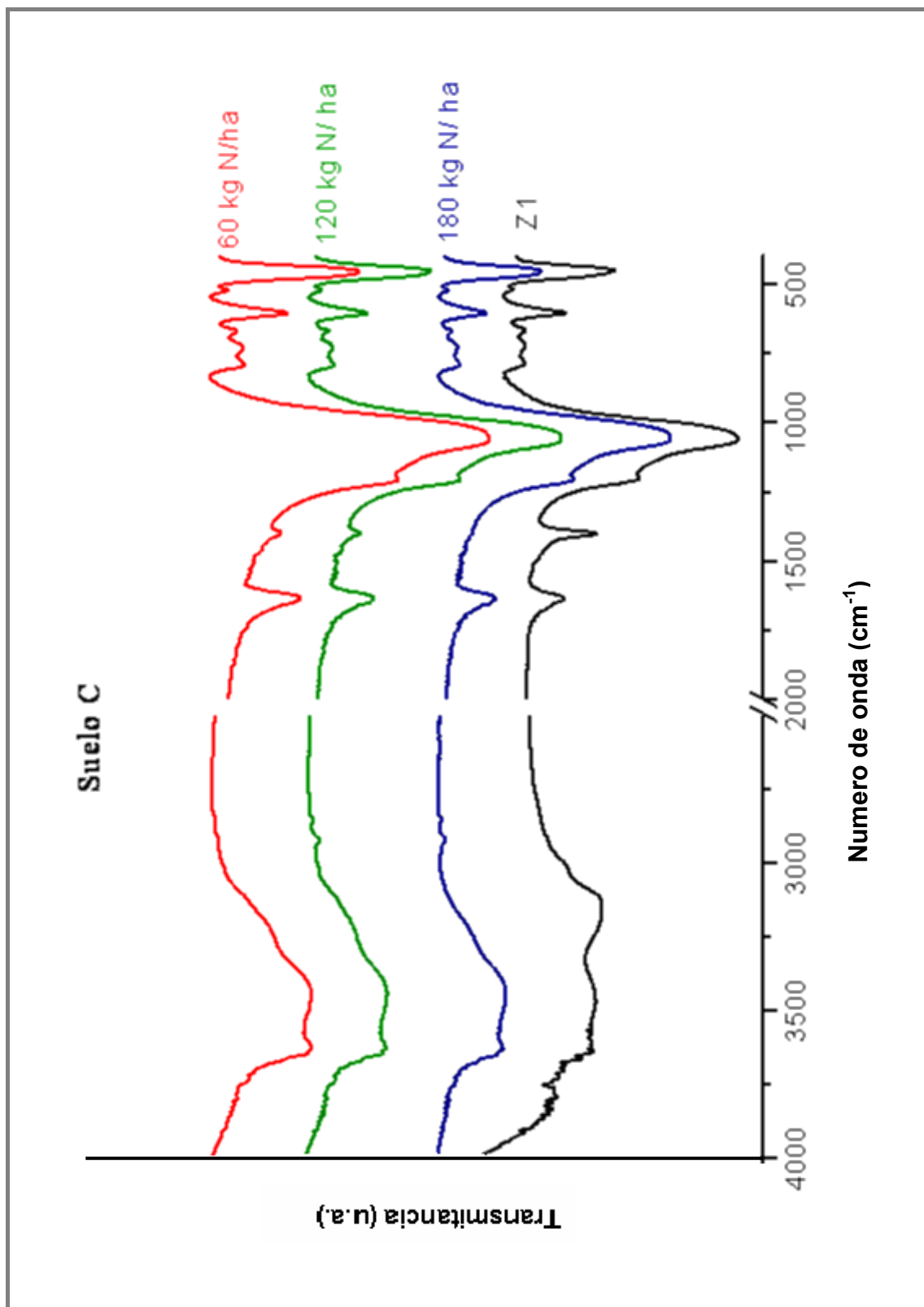


Figura 7.1.2.2.1: FTIR del Suelo C y granulometría de la zeolita entre 1 y 2 mm después del tratamiento.

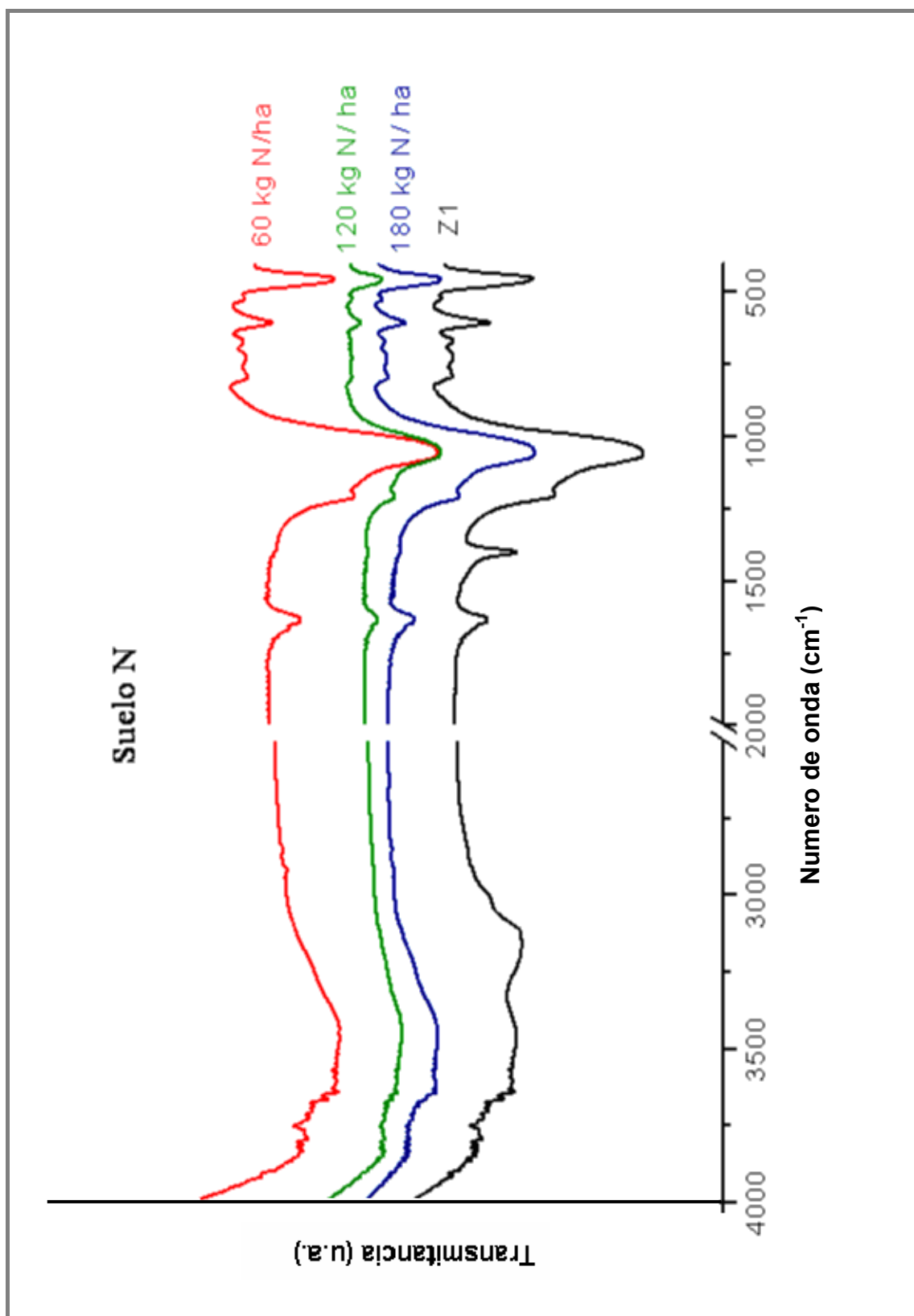


Figura 7.1.2.2.2: FTIR del Suelo N y granulometría de la zeolita entre 1 y 2 mm después del tratamiento.

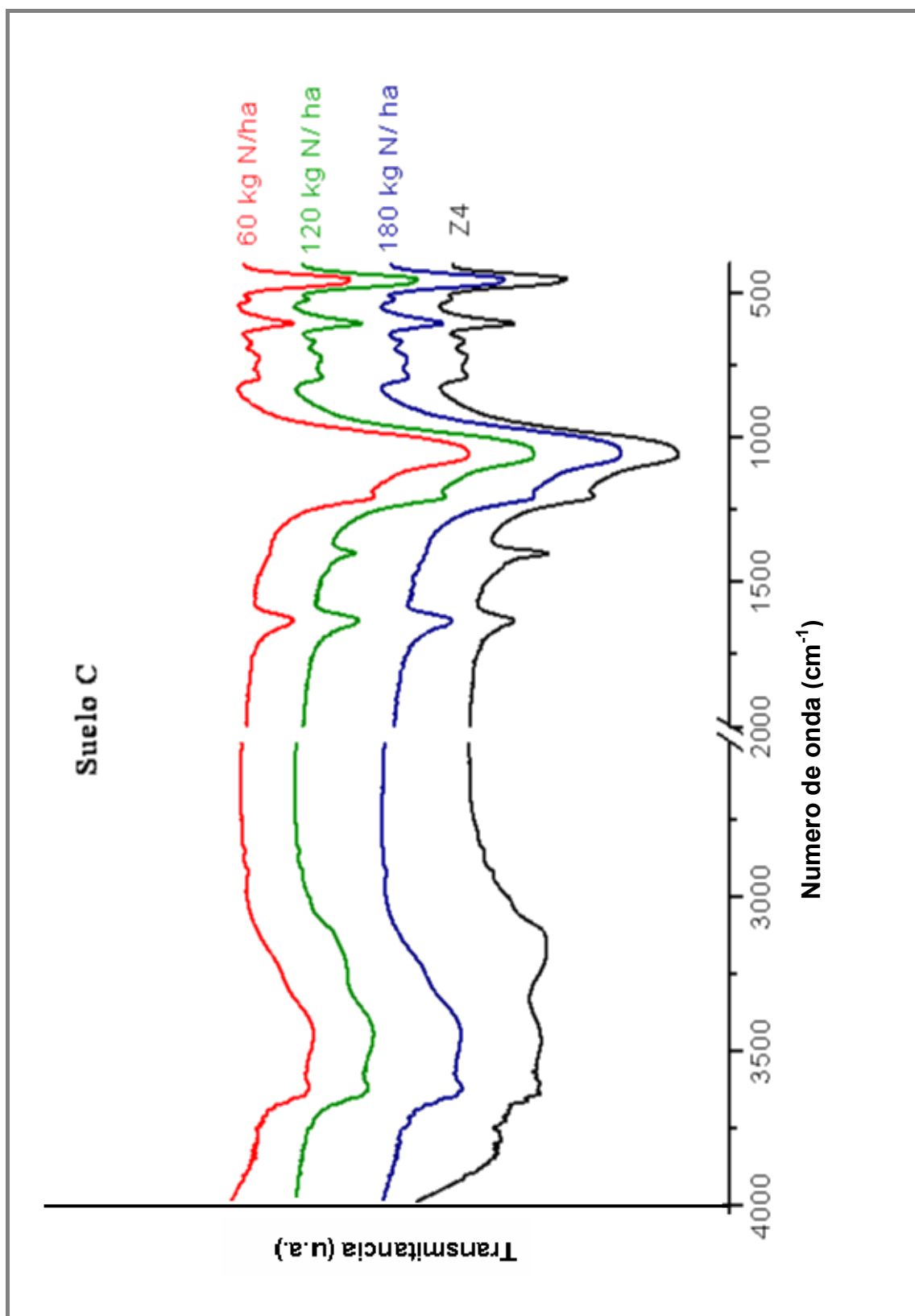


Figura 7.1.2.2.3: FTIR del Suelo C y granulometría de la zeolita entre 4 y 8 mm después del tratamiento.

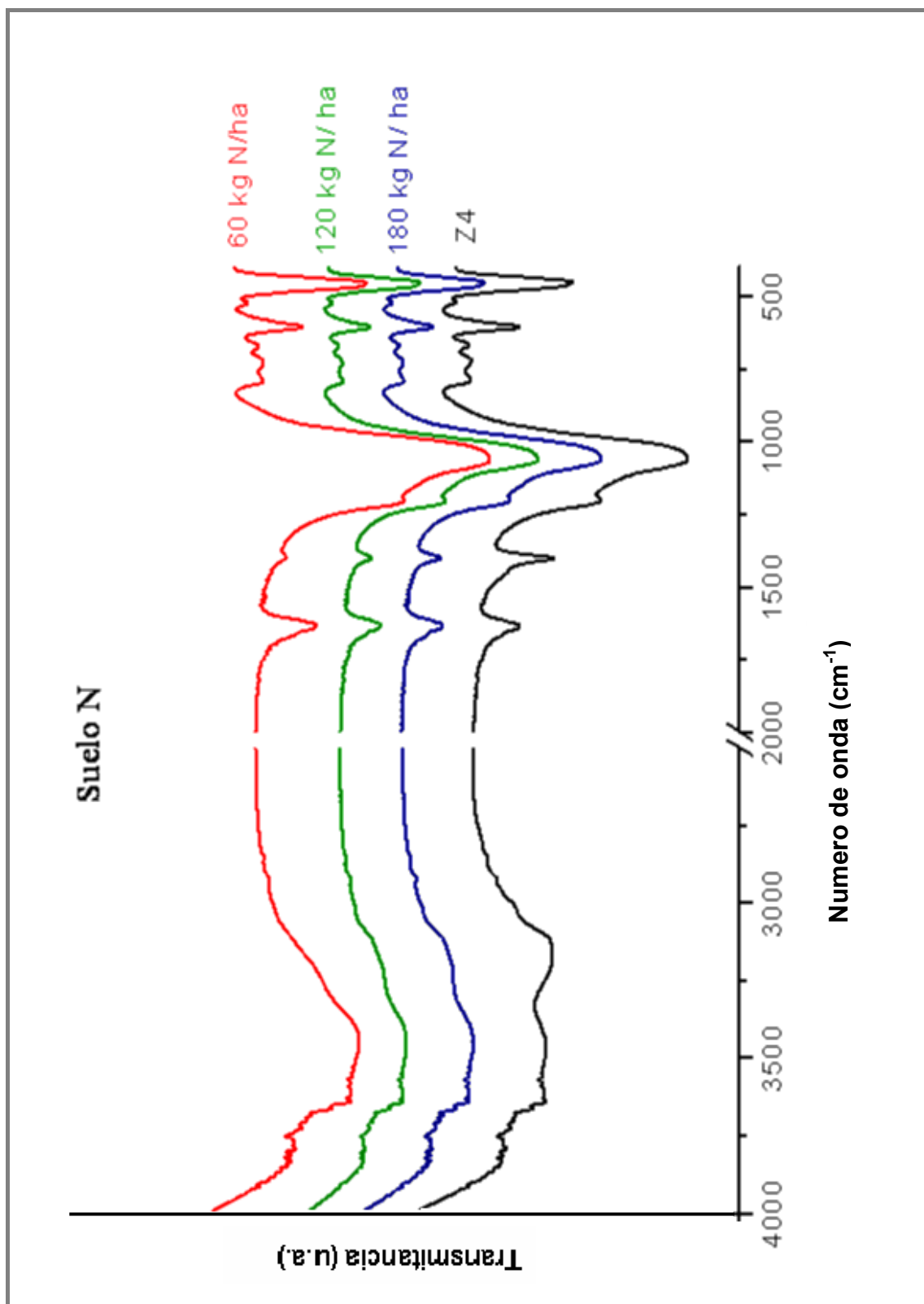
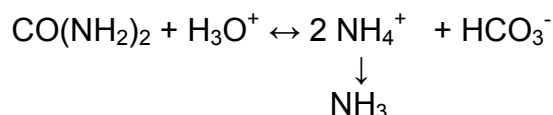


Figura 7.1.2.2.4: FTIR del Suelo N y granulometría de la zeolita entre 4 y 8 mm después del tratamiento.

7.2- Volatilización de Nitrógeno

La hipótesis de que el aporte de nitrógeno al suelo con soporte CLI, pueda disminuir la volatilización de amonio (según la ecuación de hidrólisis catalizada por la enzima denominada ureasa)



cuando se aplica superficialmente, se analizará en este ítem, aspecto que podría significar un aumento de la eficiencia de uso del fertilizante. El objetivo es evaluar las pérdidas por volatilización de NH₃ proveniente de dos fuentes de fertilizante nitrogenado, urea y NH₄CLI, en 2 suelos de textura gruesa con características fisicoquímicas variables.

Las zeolitas utilizadas fueron modificadas con solución de amonio 2N, de acuerdo al proceso indicado en el capítulo 6 en tanto que los suelos seleccionados para el presente ensayo provienen de 2 sitios:

-Suelo **A**, extraído de los primeros 20 cm del horizonte superficial del partido de Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina. Taxonómicamente se lo clasifica como Torripsament Típico. Pertenece a la región Patagonia Extrandina. (*INTA, 1990*)

-Suelo **B**, extraído de los primeros 20 cm del horizonte superficial del partido de Lincoln, Buenos Aires, Argentina. Taxonómicamente se lo clasifica como Hapludol Típico. Pertenece a la región Pampa Arenosa. (*INTA, 1990*)

El uso actual de ambos suelos, está relacionado con la producción ganadera y agrícola respectivamente. En la Tabla 7.2.1 se detalla el análisis fisicoquímico de los suelos. Las determinaciones mencionadas se llevaron a cabo mediante metodología descrita en el Sistema de Apoyo Metodológico a los Laboratorios de Análisis (*SAMLA, 2004*).

Tabla 7.2.1: Determinaciones analíticas de los suelos

Determinación	Unidades	A	B
pH 1:2,5		8,6	5,6
C.E.	[dSm.m ⁻¹]	0,4	0,8
C.I.C.	[cmolc.kg ⁻¹]	12,6	15,2
Ca ⁺² int.	[cmolc.kg ⁻¹]	8,2	10,2
Mg ⁺² int.	[cmolc.kg ⁻¹]	2,3	1,5
Na ⁺ int.	[cmolc.kg ⁻¹]	1,0	0,5
K ⁺ int.	[cmolc.kg ⁻¹]	1,3	1,8
C.O.	%	0,6	2,7
M.O.	%	1,1	4,7
Nt	%	0,12	0,24
Relación C/N		9,5	11,0
P	[mg.kg ⁻¹]	11,0	19,0
Textura			
Arena	%	87,1	51,0
Limo	%	9,0	32,0
Arcilla	%	3,9	17,0
Retención Hídrica			
0,3 atm	%	10,4	25
15 atm	%	5,7	9

Ref: C.E: conductividad eléctrica, C.O: carbono orgánico, M.O : materia orgánica

7.2.1- Ensayo de volatilización

Este ensayo fue conducido a través de un diseño estadístico completamente al azar, con un arreglo factorial (dosis, tipo de fertilizante, suelo) y con 3 repeticiones de cada tratamiento. Las unidades experimentales fueron tubos de ensayo de 30 mm de diámetro y 180 mm de largo. Estos tubos contenían 70 g de cada suelo. A estos suelos se los fertilizó con urea y NH₄Cl en dosis equivalentes a 0, 100 y 200 kg ha⁻¹ de N, aplicado a 3 cm de profundidad. El detalle de los tratamientos se observa en la tabla 7.2.1.1

Tabla 7.2.1.1 Detalle de los tratamientos (A: suelo A; B: suelo B)

Dosis de N (kg ha ⁻¹)	NH ₄ Cl	Urea
0	Testigo (T)	Testigo (T)
100	A Z 100 y B Z 100	A U 100 y B U 100
200	A Z 200 y B Z 200	A U 200 y B U 200

Los suelos fueron mantenidos al 80% de su capacidad de campo con agua destilada. El ensayo fue conducido por un plazo de 10 días. La

temperatura se mantuvo en 20°C. Al finalizar dicho plazo se determinó el amonio volatilizado titulando por retorno con H₂SO₄ 0,2N.

El ensayo se condujo en un equipo para recoger el amonio volatilizado, basado en el diseño modificado de Bolado Rodríguez et al (2003). El esquema se presenta en la figura 7.2.1.1.

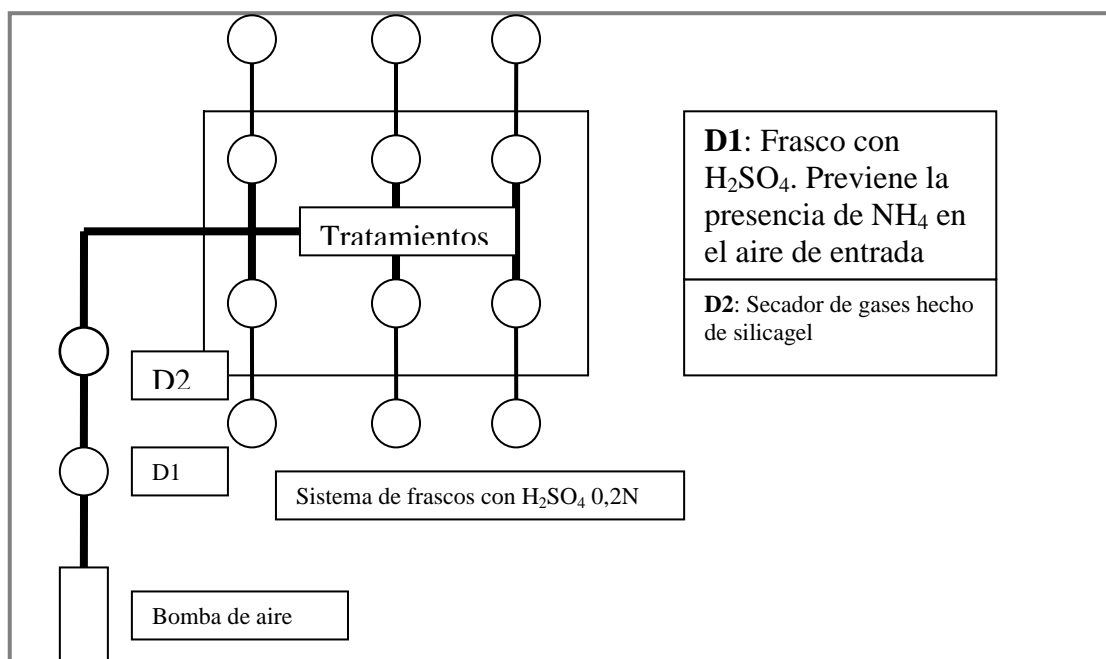


Figura 7.2.1.1. Esquema del diseño del equipo utilizado en el ensayo

En la tabla 7.2.1.2 se observan los datos obtenidos a partir del análisis químico y estadístico.

Tabla 7.2.1.2: Resultados del ensayo. Valores promedio de las 3 repeticiones

Tratamiento	mg de N aplicado	mg de N volatilizado	% de N volatilizado
AT	0	0,012	0,0
A Z 100	3,5	0,085	2,4
A U 100	3,5	0,374	10,7
A Z 200	7,0	0,085	1,2
A U 200	7,0	5,071	72,4
B Z 100	3,5	0,102	2,9
B U100	3,5	0,255	7,3
B Z 200	7,0	0,408	5,8
B U 200	7,0	3,671	52,4

Ref: A y B: tipo de suelos, Z: zeolita, U: urea, 100 y 200 Kg N ha⁻¹

En las figuras siguientes se observan los resultados de la volatilización de amonio determinados en el presente trabajo

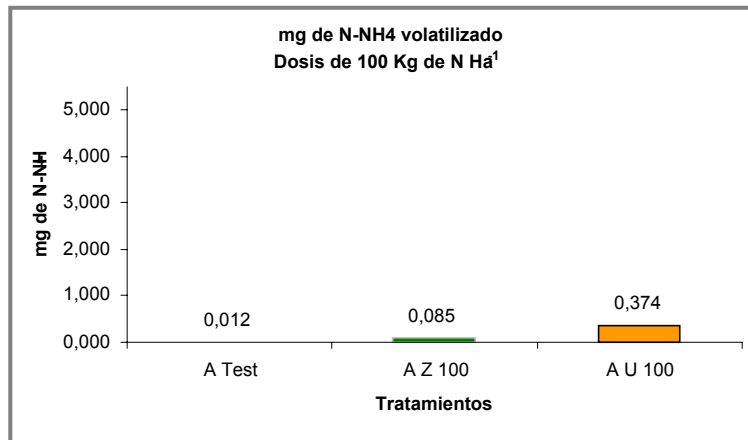


Figura 7.2.1.2: Volatilización de amonio Suelo A. Dosis de 100kg de N ha⁻¹

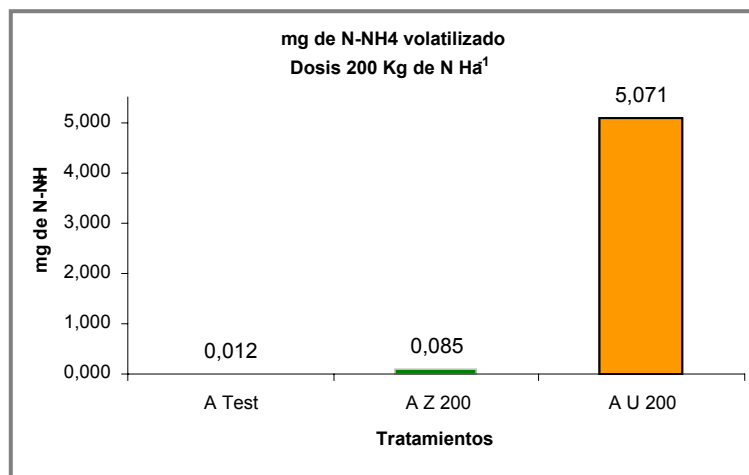


Figura 7.2.1.2: Volatilización de amonio Suelo A. Dosis de 200kg de N ha⁻¹

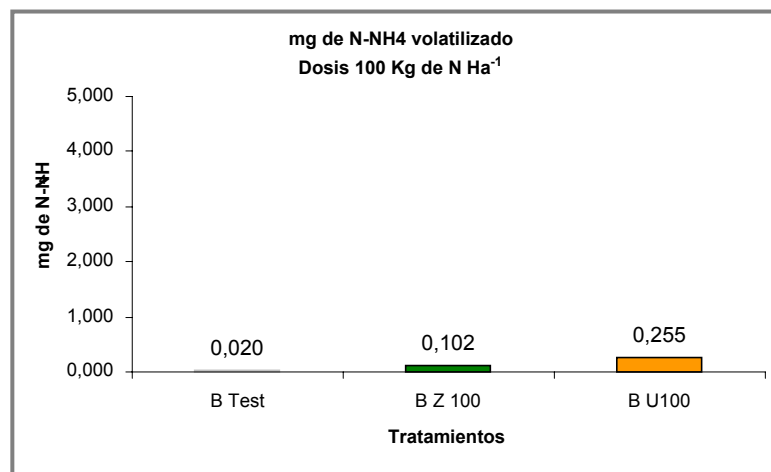


Figura 7.2.1.3: Volatilización de amonio Suelo B. Dosis de 100kg de N ha⁻¹

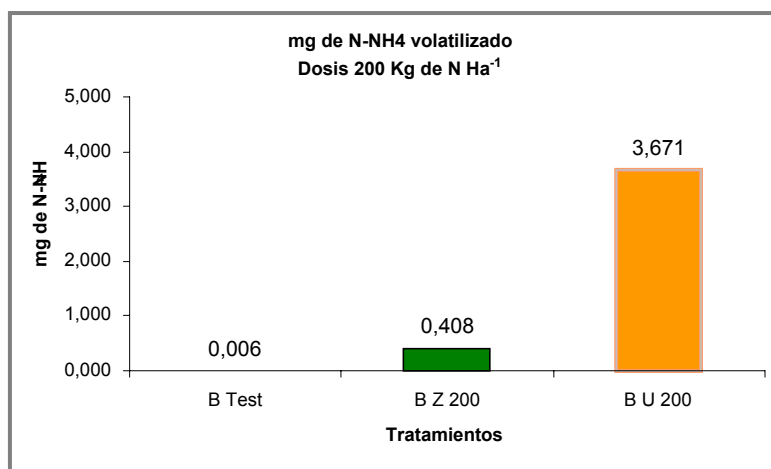


Figura 7.2.1.4: Volatilización de amonio Suelo B. Dosis de 200kg de N ha⁻¹

Para ambos suelos A y B la NH₄Cl se comporta en forma similar, produciendo una disminución de la volatilización de amonio, en concordancia con reportes de literatura (*Ferguson, 1987*). Esta disminución se maximiza para las dosis más altas de N y para ambos suelos, aun en condiciones de acidez, como las que presenta el suelo B. Se observa que cuando se aplicó urea en forma superficial y para la dosis de 200 kg de N ha⁻¹ la volatilización aumentó de manera muy significativa. El aumento de la dosis reduce drásticamente la eficiencia de esta práctica (*Sainz Rozas, 2004*).

El porcentaje de N volatilizado del fertilizante (NVF) se calculó según la siguiente fórmula:

$$NVF = [(mg N_{vtr} - mg de N_{vte}) / mg N_{af}] \times 100$$

Donde N_{vtr}: Nitrógeno volatilizado en el tratamiento

N_{vte}: Nitrógeno volatilizado en el testigo

N_{af}: Nitrógeno aplicado con el fertilizante

Los resultados de estos cálculos se observan en los gráficos de las figuras 7.2.1.5 y 7.2.1.6.

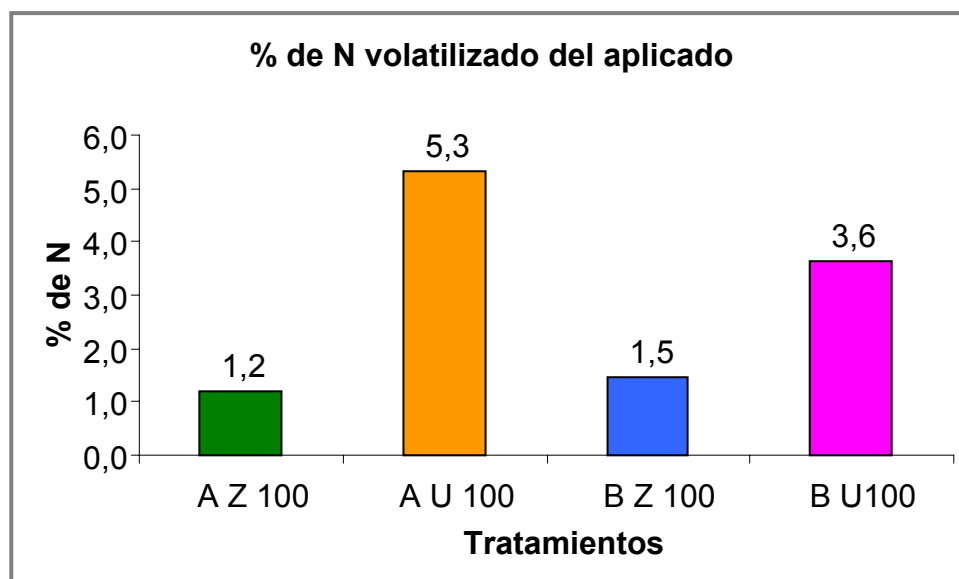


Figura 7.2.1.5: Porcentaje del N volatilizado del fertilizante. Dosis de 100kg de N ha⁻¹

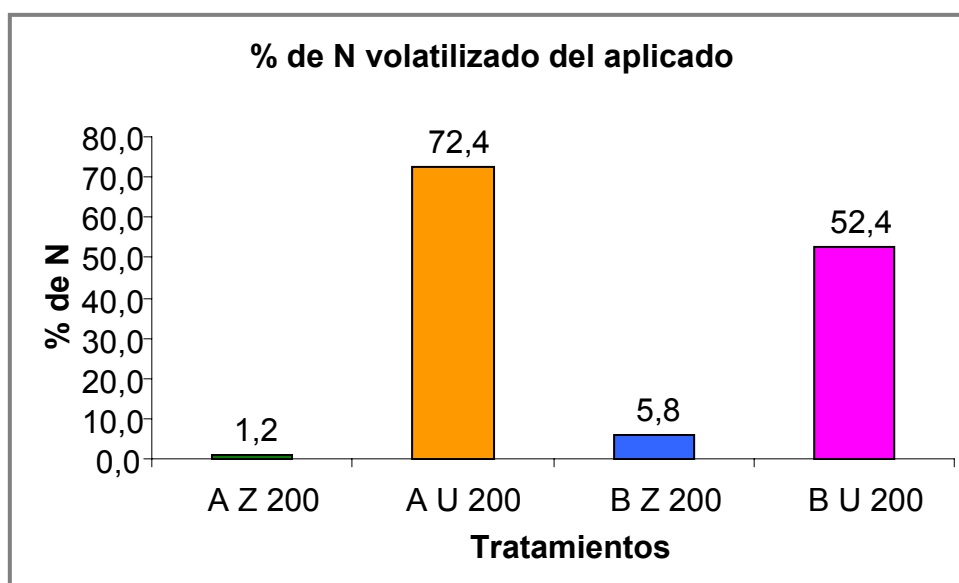


Figura 7.2.1.6: Porcentaje del N volatilizado del fertilizante. Dosis de 200kg de N ha⁻¹

Se observa la disminución de las pérdidas por volatilización en los tratamientos en los que se usó CLI para la dosis de 200 kg ha⁻¹. Se evidencia así que la afinidad que posee la CLI por el ión amonio favorece su retención intra-red y una liberación paulatina (*Babaririck, 1984*).

7.3- Eficiencia de NH₄CLI, CLI-UREA Y UREA: Respuesta biológica de su uso en cultivos de “raigras anual”

Se analizó la eficiencia de la CLI como vehículo de fertilizantes nitrogenados mediante la realización de ensayos tendientes a evaluar la respuesta biológica, en condiciones controladas, del cultivo de raigras anual (*Lolium multiflorum* sp).

7.3.1- Sistema de Estudio

Para la realización de los ensayos se utilizaron dos muestras de CLI, una de ellas Z1 modificada con solución de amonio 2N (Capítulo 6) y la restante modificada con urea fundida, CLI/ Urea = 2 (Capítulo 6).

Los suelos seleccionados para el ensayo fueron los mismos que los utilizados previamente (C y N), correspondientes al Área NO de la provincia de Buenos Aires: partido Lincoln suelo C y Área NE de la provincia de Buenos Aires: partido de Magdalena suelos N.

7.3.2- Ensayo de invernáculo

Se realizó un ensayo bajo cubierta en invernáculo conducido a través de un diseño estadístico en bloques al azar, con 3 repeticiones de cada tratamiento. Las unidades experimentales fueron macetas de 300 g de suelo. Los tratamientos realizados y su designación se exponen en la Tabla 7.3.2.1.

Tabla 7.3.2.1: Detalle de los tratamientos * Dosis equivalente de N por hectárea.

N aplicado (kg ha ⁻¹) *	Urea	NH ₄ CLI	Urea-CLI
0 (testigo)	C T y N T		
60	C U60 y N U60	C Z60 y N Z60	C ZU60 y N ZU60
120	C U120 y N U120	C Z120 y N Z120	CZU120 y N ZU120
180	C U180 y N U180	C Z180 y N Z180	CZU180 y N ZU180

Ref: U: urea sola, Z: NH₄CLI, ZU: UreaCLI (fundida)

Los suelos fueron fertilizados y mantenidos a 90 % de capacidad de campo, mediante riegos realizados con agua destilada cada 48 hs. Se sembraron 130 semillas por maceta. A posteriori de la emergencia se ralearon para dejar un stand de 100 plantas por maceta.

Cada 28 días a partir de la emergencia y hasta agotamiento, se realizaron cortes del vegetal al ras de la maceta y se determinó materia seca y nitrógeno total en hoja (*Malavolta, 1989*).

Se calculó la eficiencia de recuperación del N del fertilizante (ERNF %) utilizando la fórmula:

$$\text{ERNF \%} = [(\text{N absorbido tratamiento} - \text{N absorbido testigo}) \times \text{Dosis de N aplicado}^{-1}] \times 100$$

En las Figuras 7.3.2.1 a 7.3.2.6 se exponen los rendimientos en materia seca de los 4 cortes realizados para todos los tratamientos.

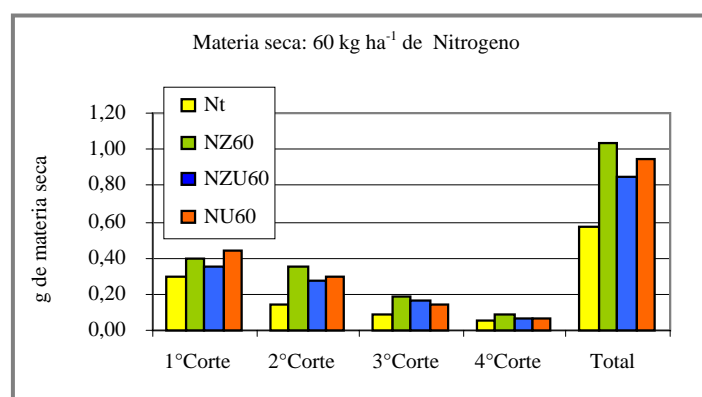


Figura 7.3.2.1: Rendimiento de materia seca. Dosis 60 kg ha⁻¹. Suelo N

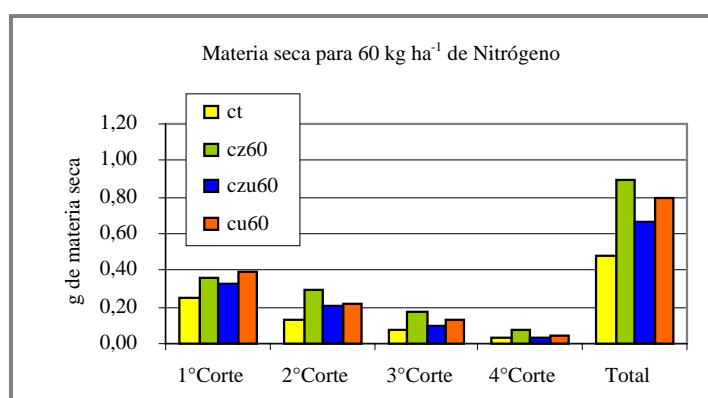


Figura 7.3.2.2: Rendimiento de materia seca. Dosis 60 kg ha⁻¹. Suelo C

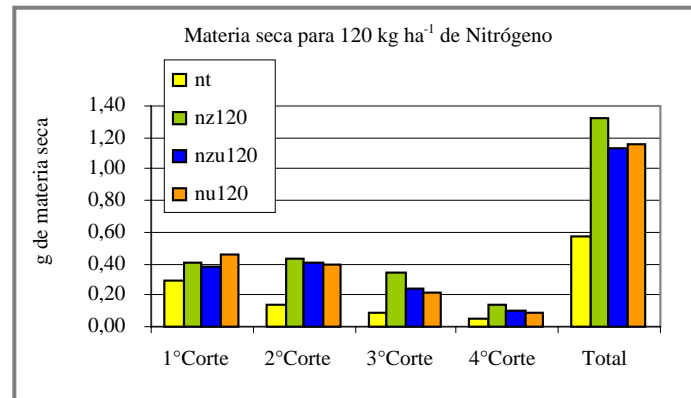


Figura 7.3.2.3: Rendimiento de materia seca. Dosis 120 kg ha⁻¹. Suelo N

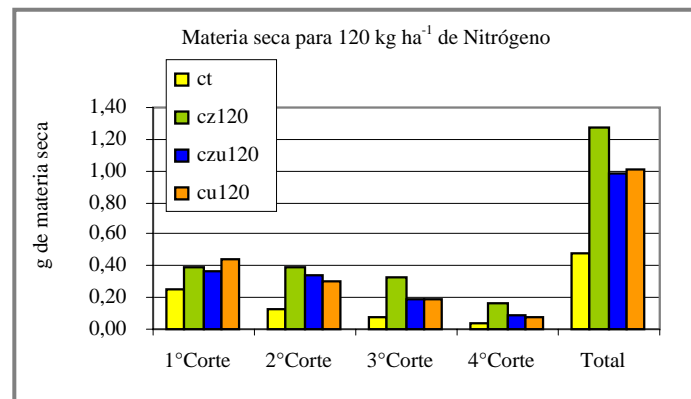


Figura 7.3.2.4: Rendimiento de materia seca. Dosis 120 kg ha⁻¹. Suelo C

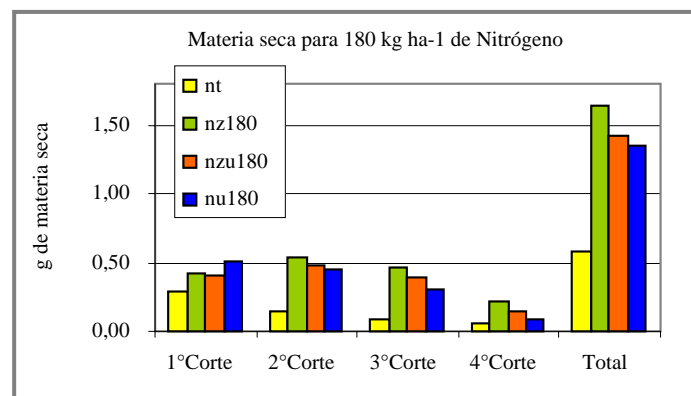


Figura 7.3.2.5: Rendimiento de materia seca. Dosis 180 kg ha⁻¹. Suelo N

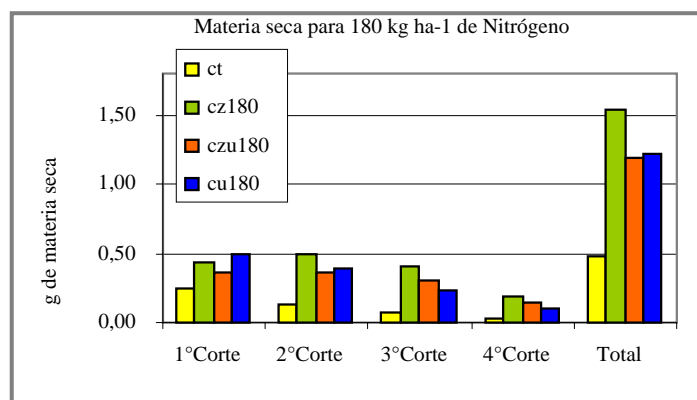


Figura 7.3.2.6: Rendimiento de materia seca. Dosis 180 kg ha⁻¹. Suelo C

En las figuras 7.3.2.7 y 7.3.2.8 se expone la Eficiencia de Recuperación de Nitrógeno Fertilizado (ERNF) acumulativa para todos los tratamientos.

La afinidad con el ión NH₄⁺ y la paulatina liberación de dicho ión inciden positivamente en la práctica de la fertilización nitrogenada, aumentando la eficiencia del fertilizante en el ciclo del cultivo. Se observó que para los tratamientos con urea la mayor parte del N fue absorbido en el primer corte, en tanto que en los tratamientos con NH₄Cl se repartió entre el primer y segundo corte. El desfase temporal en la absorción del N incorporado a partir del fertilizante NH₄Cl, en relación a la urea, justificaría la mayor eficiencia. En concordancia con los trabajos realizados *Soca et al (2004)*, se registró un aumento de la producción al adicionar zeolitas naturales.

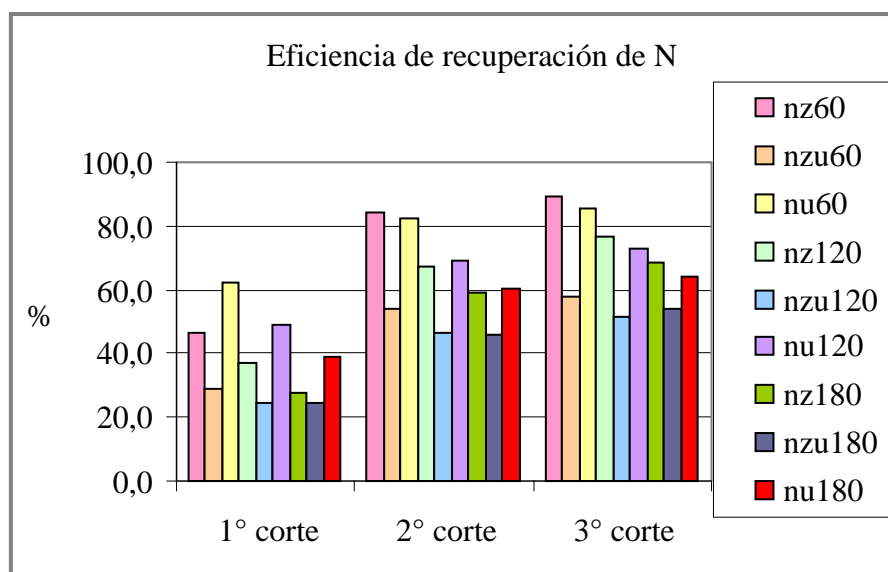


Figura 7.3.2.7: ENRF acumulativo. Suelo N

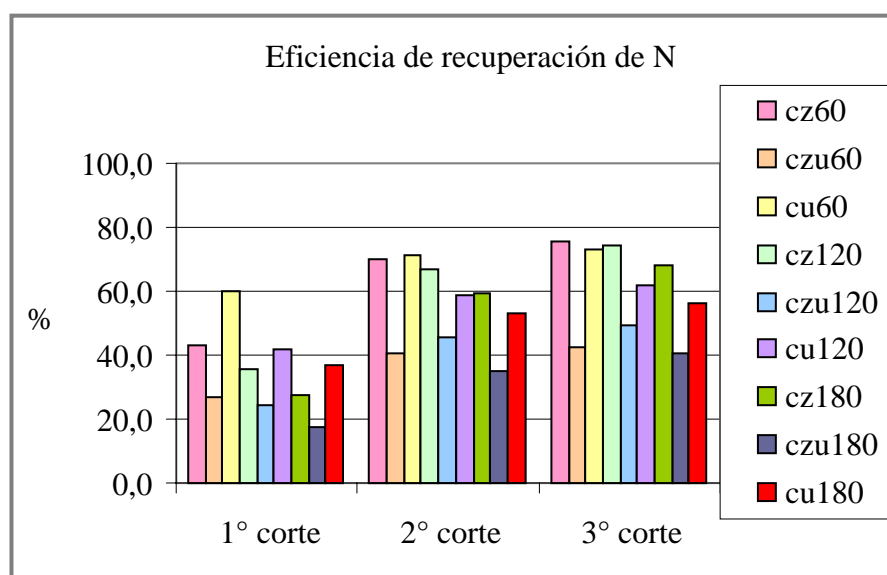


Figura 7.3.2.8: ENRF acumulative. Suelo C.

Por el contrario, la disponibilidad del N de la urea-CLI disminuye. Se observa que gran parte del N aplicado no presentó buena disponibilidad durante el ensayo, aunque no se registró una disminución significativa en el rendimiento, en relación a los tratamientos con urea sola.

En relación al comportamiento de la urea-CLI, cabe destacar que el resultado es coincidente con el estudio fisicoquímico (FTIR) realizado, en el que se observaba que la urea fundida se dispone de forma e interacción diferente en y sobre el mineral (Capítulo 6).

El estudio detallado de la dinámica de dicha combinación podría resultar útil en cultivos de ciclo más largo.

7.4- Bibliografía

- ❖ **Adiscott T.M.1995.** Modelling the fate of crop nutrients in the environment: problems of scale and complexity. Eur. J. Agron. 4(4): 413.
- ❖ **Al Kanani, T; A, Mackenzie, N, Barthakur. 1991.** Soil water and relationship with surface application N fertilizar solution. Soil Sci. Soc Am. 55, 1761.

- ❖ **Andriulo A.**, Mary B., Guérif J., **1999**. Modelling soil carbon dynamics with various cropping sequences on the rolling pampas. *Agronomie* 19: 365.
- ❖ **Andriulo A. R.**, de Galetto, M. Sasal, C. Abrego, F. Bueno, F. Rimatori, F. de la Cruz, M. Venencio, M. Giacosa, **2000**. Nitratos en el agua subterránea del partido de Pergamino. efecto a largo plazo de la agricultura continua y a corto plazo de la producción intensiva de granos. Actas. X Congreso Argentino y VIII Latinoamericano de las Ciencias del Suelo, Workshop Internacional sobre contaminación de aguas por agroquímicos, Mar del Plata, Argentina 11 a 14 de Abril.
- ❖ **Barbarick K.A.**, H. Pirela. **1984**. Agronomic and horticultural uses of Zeolites: review in W.G.Pond and F.A. Mumpton(Eds), *Zeo-agriculture*, West view Press, Boulder, 93.
- ❖ **Bhardwaj D.**, Sharma M, Sharma P., Tomar R., **2012**. Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer, *Journal of Hazardous Materials*; Vol. 227-228, p292.
- ❖ **Bolado Rodriguez, S**; Alonso, A, Alvarez Benedi, J., **2003**. Caracterización de procesos acoplados de adsorción, transformación y volatilización de N en suelos fertilizados con urea. *Estudios de la zona no saturada del suelo*. 7, 185.
- ❖ **Chelischev N.F.**, Volodin V.F., Kriukov V.L., **1988**. Ion exchange properties of natural zeolites, Nauka, Moscow, 175.
- ❖ **Doula, M. K.**, Elaiopoulos K., Kavvadias V. A., Mavraganis V., **2012**. Use of clinoptilolite to improve and protect soil quality from the disposal of olive oil mills wastes, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 207-208, p103.
- ❖ **Ferguson, G**, Pepper I., **1987**. Ammonium retention in sand amended with clinoptilolite. *Soil Sci. Soc. Am.* 51, 231.
- ❖ **Fontanetto, H.** **1999**. Seminario diagnostico de deficiencias de N, P y S en cultivos de la región pampeana. EEA INTA Balcarce, Bs As, Argentina. 1 y 2 de Julio.
- ❖ **INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGÍA AGROPECUARIA**, **1990**. Atlas de suelos de la República Argentina, 2 tomos, Buenos Aires.

- ❖ **Jackson, ML. 1964.** Determinaciones de nitrógeno en los suelos y tejidos vegetales. *En: Análisis químicos de suelos.* 3ª. ed. Barcelona. Ed. Omega, 254.
- ❖ **Li Z., 2003.** Use of surfactante- modified zeolite as fertilizar Carriers to control nitrate release, *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 181.
- ❖ **Malavolta E., Vitti G., de Oliveira S., 1989.** Avaliação do estado nutricional das plantas: Principios e aplicações: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato. Piracicaba, SP, Brasil, 325.
- ❖ **Malekian R., Abedi-Koupai J., Eslamian S. S., 2011.** Influences of clinoptilolite and surfactant-modified clinoptilolite zeolite on nitrate leaching and plant growth, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 185 Issue 2/3, p970.
- ❖ **Meier W.M. 1986.** Zeolites and Zeolites-like Materials, *New developments in Zeolite Sci. and Tecnology.* Elsevier, 13-22.
- ❖ **Meravishvili M., K. Khachaturian, T. Dorenjishvili, T. Begiashvili, G. Karatishbili and T. Beliaeva, 1980.** Naturals Zeolites in Agriculture. *Metsniereva, Tbilisi*, 57.
- ❖ **Ming, D.W. and F.A. Mumpton, 1989.** Zeolite in Soil. *B. Weed (Eds) Soil Sci. Soc. Americ.*, 873.
- ❖ **Ocio de Armentia J. y C. Mompo. 1992.** La agricultura y la contaminación de aguas por nitratos. *M.A.G.yP. España*, 32 .
- ❖ **Rimski-Korsakov H, M. Torres Duggan y R. Lavado, 2000.** Influencia de la fertilización y el riego en la lixiviación de nitratos en un suelo franco arenoso. *Actas del XVII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Mar del Plata, 11 al 14 de abril.*
- ❖ **SAMLA (Sistema de Apoyo Metodológico a los Laboratorios de Análisis de suelos, agua, vegetales y enmiendas orgánicas), 2004.** CIC. SAGPyA, AACS. Versión en CD.
- ❖ **Sainz Rozas H., Echeverria H., Barbieri P., 2004.** Nitrogen balance as affected by application time and nitrogen fertilizer rate in irrigated no tillage maize in argentina. *Agronomy Journal.* 96, 1622.

- ❖ **Soca M.**, J. Castellanos y J. Febles, **2004**. Efecto de la Zeolita en la eficiencia de los Fertilizantes Químicos, en Fertilizantes y enmiendas de origen mineral. Panorama Minero, Buenos Aires, 261.
- ❖ **Tihmillioglu**, F., and Ulku, S., **1996**. Sep. Sci. Tech. 31, 2855.
- ❖ **Tomazović B.**, Čeranić T., Sijarić G., **1996**. The properties of the NH₄-clinoptilolite. Part 1, Zeolites, 16, 301.

8. Otras Aplicaciones

8.1- Aplicación en Medio Ambiente

La problemática del incremento en la concentración de N en acuíferos y cursos de agua se encuentra directamente relacionada al crecimiento demográfico así como al desarrollo socio-económico de cada país. La presencia de nitrógeno, de marcada connotación ambiental, es atribuida a una serie de factores no sólo asociados a la necesidad de empleo de fertilizantes artificiales para corregir suelos deficientes, sino también al crecimiento industrial (eliminación de residuos líquidos ricos en amonio). Más allá de su origen, el problema planteado para el medio ambiente requiere una urgente solución para la conservación del más valioso recurso no renovable.

La presencia de amonio en residuos industriales líquidos constituye un serio problema ambiental que afecta el desenvolvimiento de la vida acuática, la salud humana y el desarrollo del sector de la producción. La mayoría de los métodos empleados para su remoción son costosos existiendo, sin embargo, alternativas más simples y accesibles asociadas al rol estructural de algunas especies minerales.

El empleo de algunas zeolitas naturales como la clinoptilolita y la mordenita han mostrado interesantes posibilidades por sus características estructurales, disponibilidad y amplia difusión en la naturaleza, reportándose un elevado número de trabajos al respecto, (*Pansini, 1996; Jorgensen, 2003; Englert, 2005; Farkas, 2005*). Como se mencionó anteriormente, si bien nuestro país cuenta con importantes recursos naturales en zeolitas, hasta el presente, la aplicación de éstos minerales se ha restringido a la producción de materiales de construcción, no aprovechando así la totalidad de sus propiedades físicoquímicas.

Los procesos tradicionales para la remoción de amonio de soluciones acuosas se centran principalmente en la extracción con aire, intercambiadores iónicos y nitrificación- desnitrificación biológica. Para la optimización de procesos de purificación de aguas residuales se requiere el desarrollo de nuevas operaciones basadas en materiales de bajo costo con una alta eficiencia de remoción del contaminante. Metales pesados tales como zinc,

plomo y cobre son los mayores contaminantes tóxicos en las aguas residuales industriales y ellos también son comunes contaminantes de aguas de riego. Se conocen resultados promisorios de tobas zeolitizadas para la remoción de los metales mencionados en matrices acuosas (Perić, 2004).

Estudios realizados con clinoptilolita en depósitos naturales de China, han resultado alentadores para ser utilizados en la remoción de amonio de soluciones acuosas. Los resultados muestran una dependencia de la remoción con la concentración inicial de amonio, el pH y el tiempo de contacto entre el sólido y el líquido (Qi, 2005).

El desarrollo de la especie humana en un planeta de recursos limitados y ambiente frágil, ha hecho que cada forma de vida deba afrontar el problema de ajustar su capacidad de crecimiento a las facilidades e inconvenientes que surgen de su interacción con el medio ambiente. En ese contexto, el agua continúa siendo el elemento esencial para la conservación de la vida del hombre, quien debe esforzarse, en justa reciprocidad, por salvaguardar su pureza.

8.1.1- Tratamiento de un Efluente Industrial

De acuerdo a las consideraciones mencionadas, se evaluó la potencialidad de la zeolita en estudio, en el procesamiento de un residuo industrial líquido con alto contenido de N-amoniaco, analizando también la eventual aplicación agronómica del material sólido luego del tratamiento.

8.1.1.1- Zeolita utilizada

El material zeolítico empleado para realizar el ensayo fue la muestra 3978, de fórmula $\text{Fe}_{0,53}\text{Ca}_{1,87}\text{Mg}_{0,61}\text{Na}_{0,93}\text{K}_{0,80}\text{Si}_{29,00}\text{Al}_{7,25}\text{O}_{72}$ (Capítulo 5 ítem 2.5).

8.1.1.2- Caracterización del residuo industrial líquido

El líquido contaminado fue provisto por una “Pymes Química” y se caracterizó por presentar una intensa coloración ámbar oscuro y un fuerte olor amoniacal. Otras características dominantes fueron su elevado contenido en materia orgánica (4,8% TOC, Carbono Orgánico Total) y pH = 4,5. La cantidad

de N (nitrógeno total) en la muestra fue de 1,1%, de los cuales el 1,0% corresponde a N-NH₃, nitrógeno amoniacal. En lo que respecta a otros iones sólo fue destacable la presencia de sulfato (2,5 %). El líquido no contenía metales pesados ni compuestos orgánicos aromáticos, en tanto que los contenidos en iones Na, Fe y Cloruro resultaron inferiores a 8 mg/l.

8.1.2- Interacción líquido-CLI

A fin de evaluar la potencialidad de la CLI en la remoción de amonio, se efectuaron dos tipos de ensayos. La granulometría de la CLI utilizada fue de 0,5-1,5 mm, previamente humedecida con agua. El intercambio se llevó a cabo en batch a temperatura ambiente, tratando 20 g de zeolita con 100 ml de líquido durante 96 h. Sólo se procedió a agitar suavemente cada 24 h por un período de 15 min. En uno de los ensayos se trabajó sin cambio del material zeolítico, en tanto que en el restante hubo recambio del mineral luego de 48 h.

Los resultados obtenidos para la remoción de amonio que se muestran en la Tabla 8.1.2.1 se determinaron en base a la diferencia entre los contenidos inicial y final de nitrógeno en el líquido, mediante la aplicación del método de Kjeldahl.

Tabla 8.1.2.1: Remoción de amonio

Ensayos	pH Final	Contenido de NH ₄ ⁺ retenido en zeolita (mg/l)	Remoción (%)
1) 96 h Sin cambio	6,1	8610	67
2) 96 h Con cambio	7,2	9989	78

8.1.2.1- Estudio mediante espectroscopia FTIR

En la figura 8.1.2.1.1 se muestra el espectro FTIR del líquido original y del sólido obtenido por evaporación del primero a 25°C. En ambos se observa claramente la presencia de amonio (1420 cm⁻¹) en tanto que las débiles bandas en la zona de 2300-2100 cm⁻¹ en el espectro del líquido, pueden ser atribuidas

a especies orgánicas no identificables. Es interesante señalar que dichas bandas desaparecen en el sólido sugiriendo la presencia de compuestos orgánicos volátiles.

Por otro lado, la fina banda a 1115 cm^{-1} puede ser asignada a la presencia de sulfato. Este anión, el que fue detectado por análisis químico en el líquido contaminado, presenta, como ión libre, cuatro modos vibracionales: 1105 , 983 , 611 y 450 cm^{-1} de los cuales el primero y el tercero son particularmente intensos en FTIR, coincidiendo con lo reportado en literatura (Ashcroft, 1991).

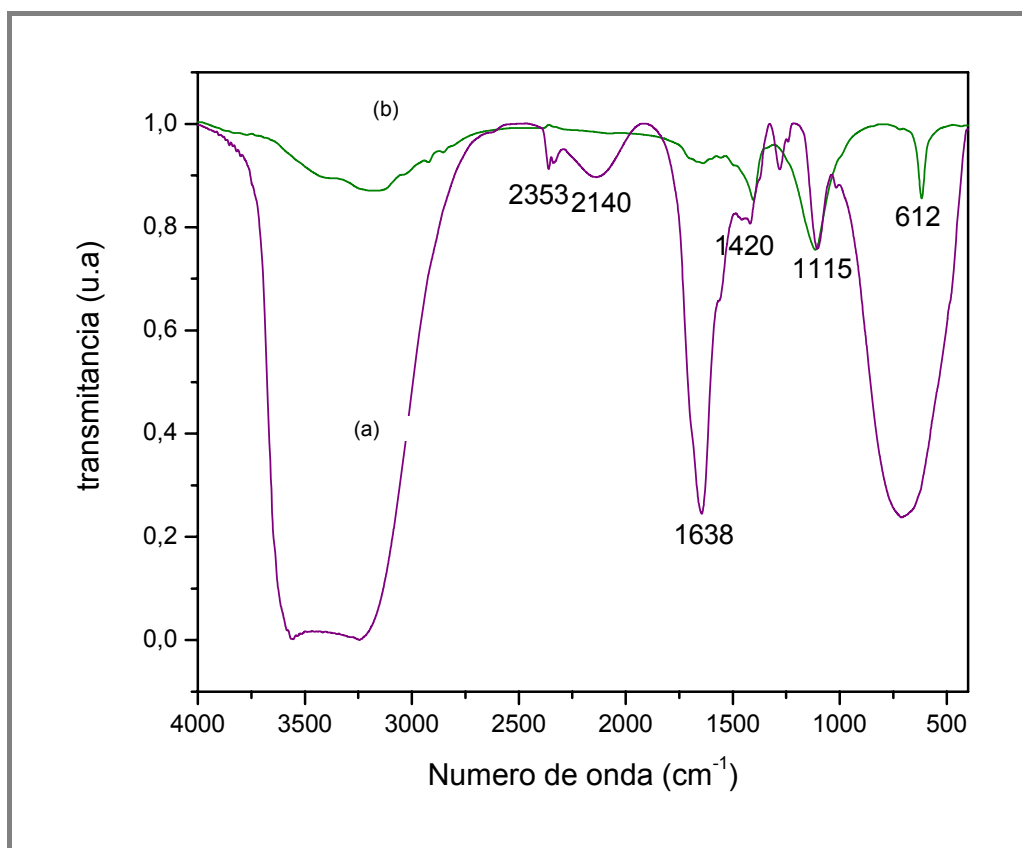


Figura 8.1.2.1.1: Espectros FTIR del (a) líquido original y de (b) el residuo sólido obtenido por evaporación.

La figura 8.1.2.1.2 corrobora esta asignación mostrando comparativamente los espectros de los líquidos llevados a sequedad luego del tratamiento con CLI (ensayos 1 y 2 respectivamente) con el espectro de sulfato de amonio puro.

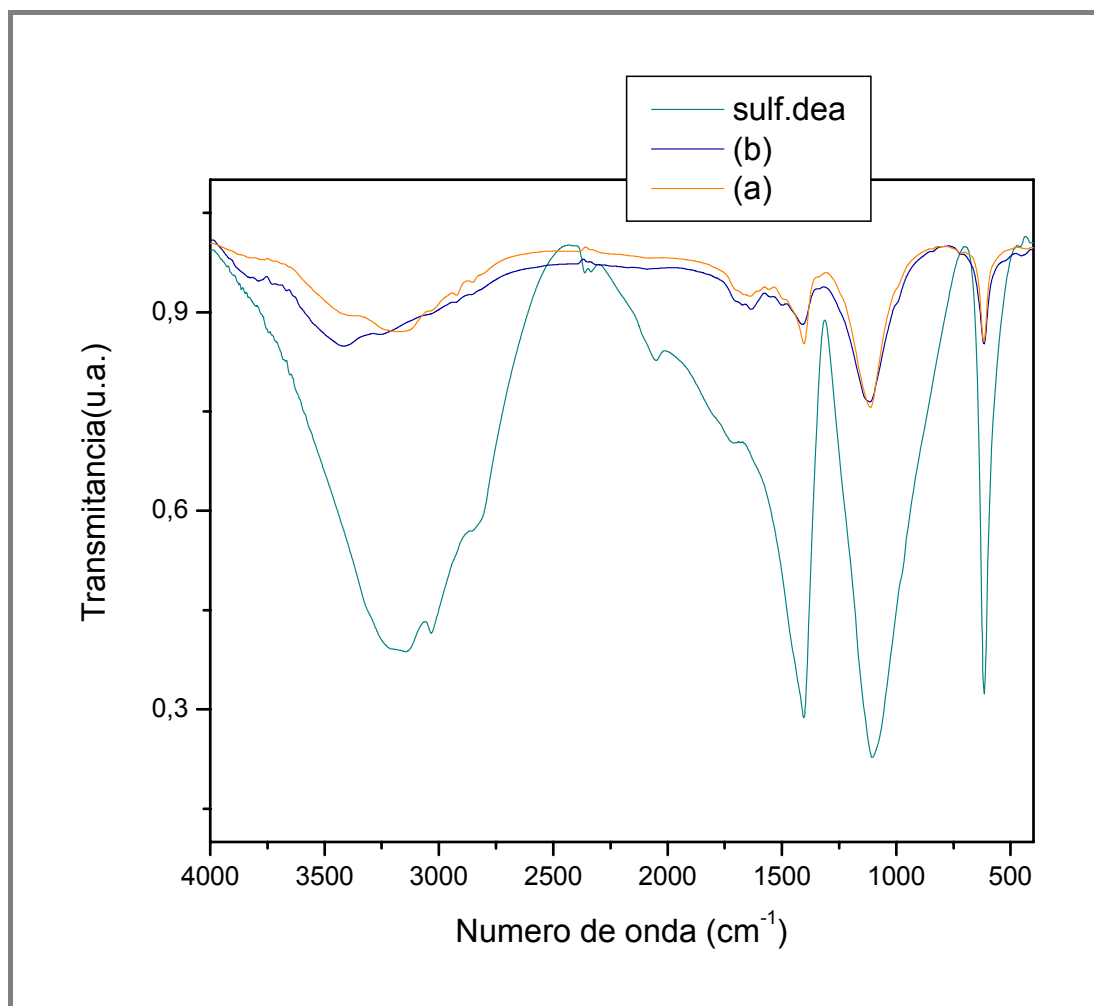


Figura 8.1.2.1.2: Espectros FTIR comparativos de (a) residuo sólido por evaporación del líquido del ensayo 1, (b) Idem ensayo 2 y (c) sulfato de amonio puro.

Por otra parte, los espectros FTIR de la figura 8.1.2.1.3 corresponden a la CLI antes y después de su interacción con el líquido contaminado. Resulta evidente la conservación de la estructura zeolítica así como la presencia de amonio en el segundo espectro (1533, 1450 y 1394 cm^{-1}), intensificándose la banda en 1100 cm^{-1} típica de los estiramientos TO_4 (posible formación de sulfato de calcio).

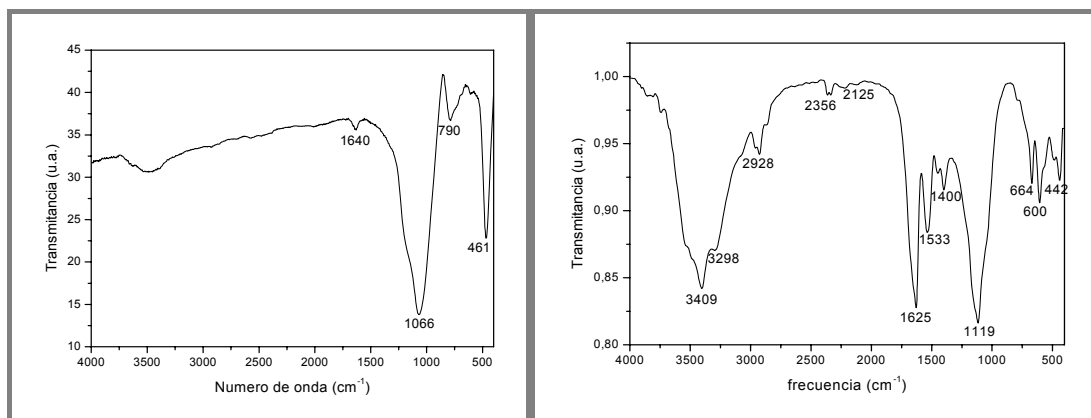


Figura 8.1.2.1.3: Espectros FTIR de CLI antes (izquierda) y después (derecha) del proceso de interacción líquido-sólido.

La figura 8.1.2.1.4 corresponde al espectro del líquido resultante del ensayo 2, revelando la casi total ausencia de amonio, con un predominio de las bandas del agua. Este último espectro indica la eficiencia del tratamiento.

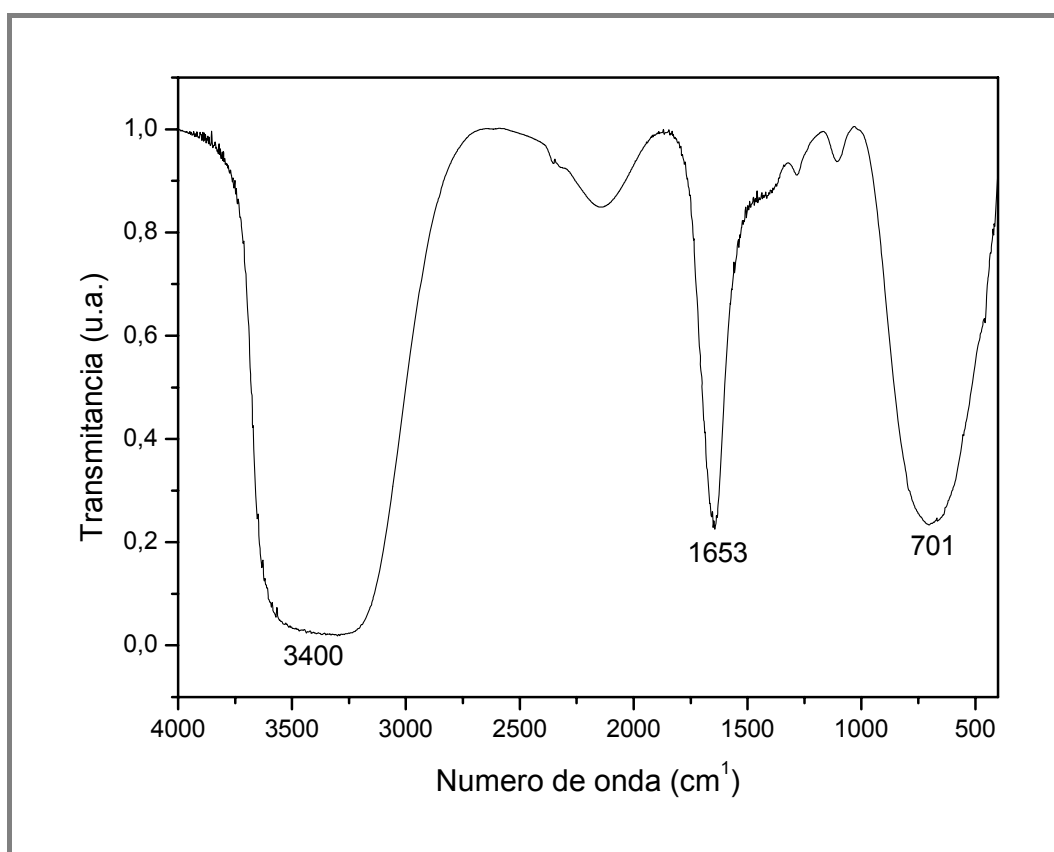


Figura 8.1.2.1.4: Espectro FTIR del líquido resultante del ensayo 2.

Finalmente y con respecto al color del líquido, la fotografía de la figura 8.1.2.1.5, muestra comparativa y cualitativamente el aspecto de la muestra

original y de la tratada según el ensayo 1. La clarificación por adsorción de los agregados de materia orgánica sobre la superficie del sólido, es otra muestra del rol que juega la zeolita en el proceso de purificación.



Figura 8.1.2.1.5: Fotografía comparativa mostrada la solución contaminada antes y después del tratamiento del ensayo 1.

8.2- Aplicación en Catálisis

Aunque el énfasis en el estudio y aplicación de zeolitas naturales se orienta especialmente a la protección ambiental, con la preparación de absorbentes y fertilizantes a partir de procesos de intercambio iónico en solución, resulta creciente el interés puesto de manifiesto por el uso de estos alúmino-silicatos en el área de la catálisis (*Tihmillioglu, 1996; Arcoya, 1997; Allahverdiev, 1999; Linares, 2000*). En este campo, los trabajos pioneros se han focalizado en el empleo de zeolitas sintéticas como soportes de catalizadores en procesos petroquímicos. Por otra parte, entre las especies naturales, la clinoptilolita ha sido el material más utilizado en esta área, dadas sus características estructurales y de intercambio. En particular, se puede citar el estudio de un material a base de CLI como catalizador eficiente de una reacción de isomerización de 1-buteno a isobuteno (*Woo, 1996*).

Asimismo, entre otros trabajos, se reportó la investigación de CLI intercambiada con Ni, Mn, Cu, y Co, (previamente modificada para obtener una forma protónica) como una forma de introducir especies activas en una matriz inerte. En dicho trabajo se investigó el efecto del metal sobre la naturaleza de los sitios ácidos Brønsted y Lewis los que generalmente afectan la conversión

de n-buteno y la selectividad de isomerización a isobuteno. De esta manera se pudo modificar la fuerza, el tipo y la densidad de dichos sitios ácidos de acuerdo al metal introducido (Lee, 2000).

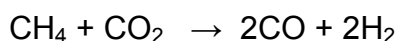
Por otro lado es bien conocido que existen algunos problemas ambientales que se resuelven a través de la catálisis, en los que, las zeolitas naturales, modificadas o intercambiadas químicamente, muestran un potencial uso como soportes de especies catalíticas. Un ejemplo típico es el empleo de zeolitas para el tratamiento de reducción de los gases de óxidos de nitrógeno (NOx). La emisión tóxica es provocada por actividades antropogénicas y es en este ámbito del control ambiental donde continuamente se promueve la formulación de nuevos materiales como catalizadores activos y selectivos para la reducción de NOx. En esta línea, varias zeolitas sintéticas intercambiadas con metales, se reportaron como catalizadores efectivos para la reducción catalítica (SCR) de NOx mediante hidrocarburos livianos en presencia de oxígeno (Li, 1992; Iwamoto, 1991).

Recientemente se ha reportado la caracterización y evaluación catalítica de zeolitas del tipo CLI monometálicas (intercambiadas con Co) y bimetálicas mediante la combinación con Rh y Co. Las mismas fueron evaluadas como catalizadores en la reacción de reducción de NOx a N₂ mediante propano en presencia de O₂. La performance catalítica analizada mediante la comparación de su comportamiento con el de un catalizador convencional Co/Al₂O₃, mostró una actividad importante a pesar de la baja cantidad de metales adsorbidos del orden de 0,5 % Co-CLI y 0,25 % Rh- 0,5 % Co-CLI (Botto, 2004).

Considerando los antecedentes mencionados y la potencialidad de la CLI en estudio, surgió el interés de realizar un test catalítico en colaboración con el grupo dirigido por la Dra. G. González del CINDECA (“Centro de investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J. J. Ronco”) de esta facultad. En tal sentido se utilizó el material tobáceo, rico en clinoptilolita con el fin de ser intercambiado con Ni para su empleo como catalizador en la reacción de reformado de metano (CH₄) mediante CO₂ para la producción de gas de síntesis.

El uso eficiente de los gases responsables del efecto invernadero, CH₄ y CO₂, es un tema central en catálisis heterogénea para la obtención de hidrógeno y monóxido de carbono, los cuales son los precursores para la producción de combustibles renovables por medio de la síntesis de Fischer-Tropsch. Además este proceso constituye una alternativa atractiva para la utilización simultánea de los gases de invernadero, contribuyendo a la reducción de su emisión al medio ambiente.

El esquema de la reacción para el reformado de metano con CO₂ es el siguiente:



Si bien ya se ha desarrollado un proceso industrial, no se conocen catalizadores comerciales para este proceso. Las condiciones de operación del reformado con CO₂, o reformado seco, implican alto riesgo de acumulación de carbón por craqueo de metano o por desproporcionamiento de CO. El control de tal problema requiere de catalizadores muy resistentes a la acumulación de carbón (coke), para lo cual se conoce la aptitud de los metales nobles aunque su limitada disponibilidad y elevado costo hacen aconsejable el desarrollo de catalizadores de Ni con resistencia a la acumulación de carbón. La presencia de este elemento de transición ha sido estudiada a través del uso de nuevos soportes, aditivos y/o promotores, incluyendo el empleo de nuevas condiciones experimentales de preparación, pretratamiento (calcinación, reducción) así como de activación de los catalizadores y precursores (*Wang, 1996; Ashcroft, 1991; Rostrup-Nielsen, 1993; Bradford, 1999; Verykios, 2003*).

En especial se busca desarrollar catalizadores activos y estables en las condiciones de temperatura empleadas en la reacción (*Rostrup-Nielsen, 1994; Rostrup-Nielsen, 1997; Armor, 1999; Siri, 1991*). La literatura ha reportado que el Ni soportado sobre una caolinita lixiviada y clinoptilolita (*Gonzalez (1), 2000*) ha mostrado alta actividad y escasa formación de carbón para el reformado seco de metano.

En general, el agregado de sales de Ni (II) a la clinoptilolita (CLI) conduce a un catalizador con una performance fuertemente relacionada a la concentración de Ni, siendo óptima la de 8 %. La disminución de la actividad para mayores concentraciones de Ni es atribuida a la formación de “clusters” metálicos, una muy baja dispersión y un tamaño de cristales inapropiado.

La interacción metal-soporte y el efecto promotor del Ni en las cantidades reportadas aseguran la selectividad hacia el proceso de reformado evitando la deposición de carbón y la consiguiente desactivación (Gonzalez (2), 2000; Quincoces, 2004; Nimwattanakul, 2006).

8.2.1-Aplicación de la zeolita como soporte catalítico

Las zeolitas naturales, a diferencia de las sintéticas, presentan, en general, una baja superficie específica, del orden de 10-20 m²/g. En tal sentido, el tratamiento ácido de la CLI conduce a la decationización y mejora las propiedades de superficie, ofreciendo asimismo sitios catiónicos de dos tipos: intra-red y superficiales como se mencionara en capítulos anteriores. Por consiguiente el tratamiento ácido propuesto permite obtener un soporte catalítico con mayor superficie a partir de un recurso natural de muy bajo costo. El proceso es función de la concentración de ácido y de la temperatura y fundamentalmente de la composición catiónica (Lee, 2002). Como se explicó en capítulos precedentes, el proceso de dealuminización, producto de un excesivo tratamiento con ácido, pone en riesgo la estabilidad estructural y térmica de la CLI, por lo que se requiere del conocimiento profundo de las características fisicoquímicas de la zeolita para lograr un material estable y apto para su empleo en catálisis. El comportamiento catalítico de este material se evaluó en la reacción de reformado seco de metano con CO₂.

8.2.1.1- Zeolita utilizada

En este ensayo fue utilizada la muestra indicada en el capítulo 6 la que fue modificada previamente con ácido clorhídrico para dar la 0.25ZHCl (**ítem 1.1.1.1**), sin que el tratamiento ácido haya dañado las características de estabilidad del material soporte del metal activo.

8.2.1.2- Preparación del catalizador

La zeolita modificada (0.25ZHCl) fue impregnada: por humedad incipiente con solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para alcanzar un contenido de Ni del 5% y por impregnación en equilibrio con solución de níquel. Las muestras fueron secadas a 120°C y calcinadas a 520°C durante 1hs. Previamente a la reacción, los catalizadores fueron reducidos con una corriente de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de hidrógeno, calentando a $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta 650°C y manteniéndolos 1 h a la temperatura final.

8.2.1.3- Caracterización del catalizador

Las especies activas de Ni presentes en el catalizador fueron determinadas por Reducción a Temperatura Programada (TPR), la identificación de las fases cristalinas de la zeolita se determinó por DRX y se determinó la superficie específica (BET) de todos los catalizadores (todas las técnicas fueron descritas en el capítulo 4).

8.2.1.4- Actividad catalítica

El reformado seco de metano se usó como reacción test para evaluar las propiedades catalíticas. La reacción se llevó a cabo en un reactor de cuarzo conteniendo 0.04g. de catalizador, a 650°C , un caudal de $70 \text{ cm}^3/\text{min}$ y una relación $\text{CH}_4/\text{CO}_2=0.5$. El análisis de reactantes se realizó en un cromatógrafo en línea conteniendo una columna de 3 m de Porapak Q y detector de conductividad térmica. La temperatura de análisis fue de 40°C en un flujo de He de $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

8.2.1.5- Caracterización de los catalizadores

Como se expuso en el capítulo 6, los estudios de DRX de muestras tratadas entre 100 y 650°C revelaron el mantenimiento de la red estructural de la zeolita, una vez tratada con ácido (Figura 6.1.1.2), lo que permitió considerar al material apto como soporte de catalizadores, que operan a alta temperatura, tal el caso de los catalizadores de Ni para reformado seco de metano.

Es bien conocido que el proceso catalítico depende fuertemente de las características del soporte oxídico, particularmente de las propiedades ácido-base y la superficie activa, relacionadas a la interacción del promotor metálico con la zeolita.

En la Figura 8.2.1.5.1 se muestran los diagramas de TPR de la muestra 0.25ZHCl tratada con 5% de Ni (denominada H-CLI 5% Ni). Puede observarse que la muestra preparada por humedad incipiente (curva roja) presenta 2 señales, una bien definida a 430°C asimilable a la reducción del NiO puro (curva verde) y una segunda señal más ancha a 570°C sugiriendo una interacción efectiva del metal con la 0.25ZHCl. La señal azul corresponde a la muestra de 0.25ZHCl tratada por impregnación en equilibrio (solución de nitrato de Ni) (denominada H-CLI-Ni equilibrio). En esta muestra, la reducción de las especies de Ni ocurren a más bajas temperaturas demostrando muy baja interacción entre estas y el soporte.

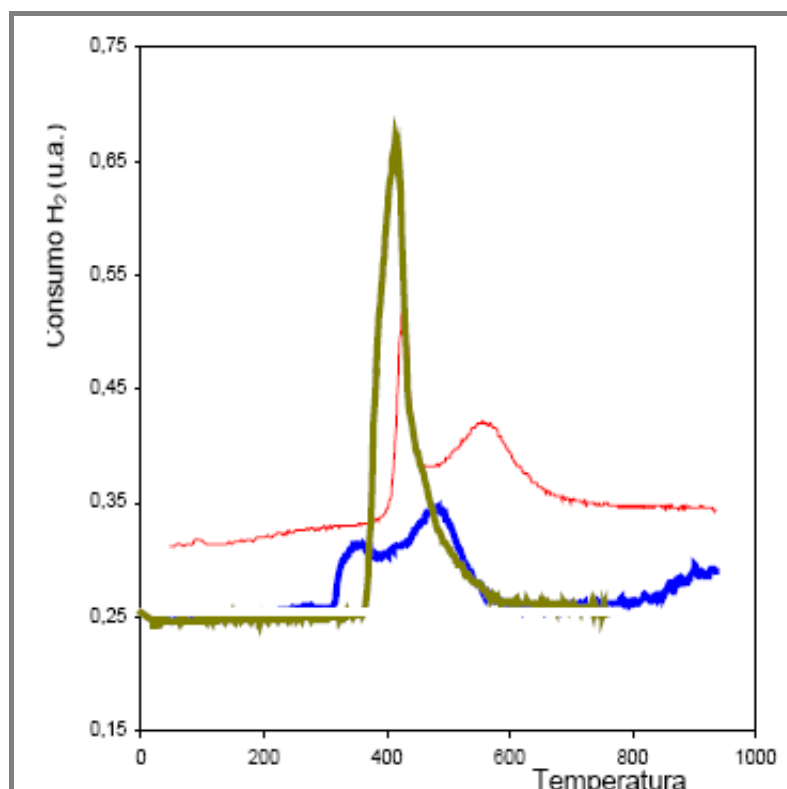


Figura 8.2.1.5.1: TPR de NiO (verde), H-CLI 5%Ni (rojo), H-CLI-Ni equilibrio (azul).

Con el objetivo de correlacionar las especies activas con el comportamiento catalítico de ambas muestras, en la Figura 8.2.1.5.2 se presentan las curvas de la conversión de metano en función del tiempo de reacción para el reformado de metano con CO_2 .

Resulta evidente que la interacción metal-zeolita depende fuertemente de la técnica de preparación del catalizador y que la segregación de especies de Ni como óxido, tal como se observa en el TPR para la muestra tratada por impregnación en equilibrio, inhibe el proceso catalítico. Este comportamiento estaría vinculado a la necesaria dispersión de la fase activa sobre la zeolita.

Los datos experimentales de la Figura 8.2.1.5.2 mostrando la conversión de metano en función del tiempo, indican una desactivación de los materiales con el tiempo de reacción, la que se acentúa fuertemente en el catalizador obtenido por impregnación en equilibrio (curva azul).

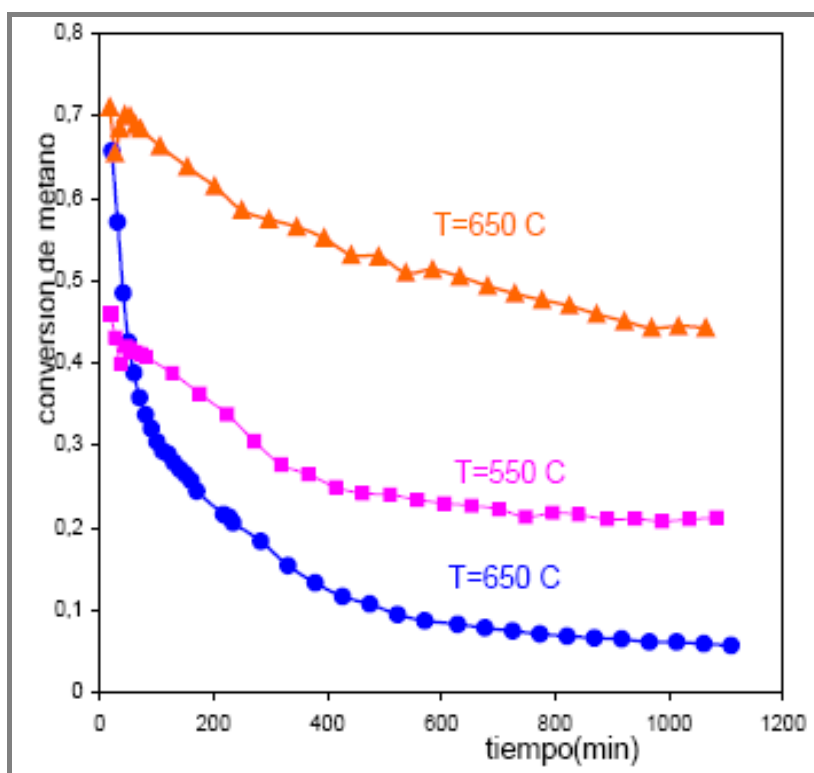


Figura 8.2.1.5.3: Conversión de metano en función del tiempo de reacción. H-CLI 5%Ni (naranja), H-CLI-Ni equilibrio (azul). Y datos bibliográficos de conversión de metano sobre una CLI sin tratamiento ácido (Bradford, 1999) (rosado)

Esta muestra presenta una fuerte desactivación en la primera hora en reacción, alcanzando al cabo de las 160 horas una desactivación del 90%.

La inhibición catalítica podría relacionarse con la obturación de los canales de la zeolita impidiendo el acceso de los gases reaccionantes a las posiciones activas.

Por otro lado el catalizador preparado a humedad incipiente (curva roja) se presenta más estable cayendo su actividad sólo un 35%, en el mismo tiempo e igual temperatura. La temperatura de reacción incide débilmente sobre la desactivación. Comparando con datos bibliográficos de conversión de metano sobre una CLI sin tratamiento ácido (Bradford, 1999) para el mismo tiempo de reacción (5 h.), el catalizador obtenido en nuestro laboratorio por humedad incipiente y conteniendo 5% de Ni se muestra más estable.

Con la finalidad de observar si ocurre modificación de la estructura de la zeolita durante las etapas de preparación y operación del catalizador se caracterizaron por DRX.

En la figura 8.2.1.5.3 se presentan los difractogramas de los catalizadores con relación a la zeolita modificada (0.25ZHCl, curva azul).

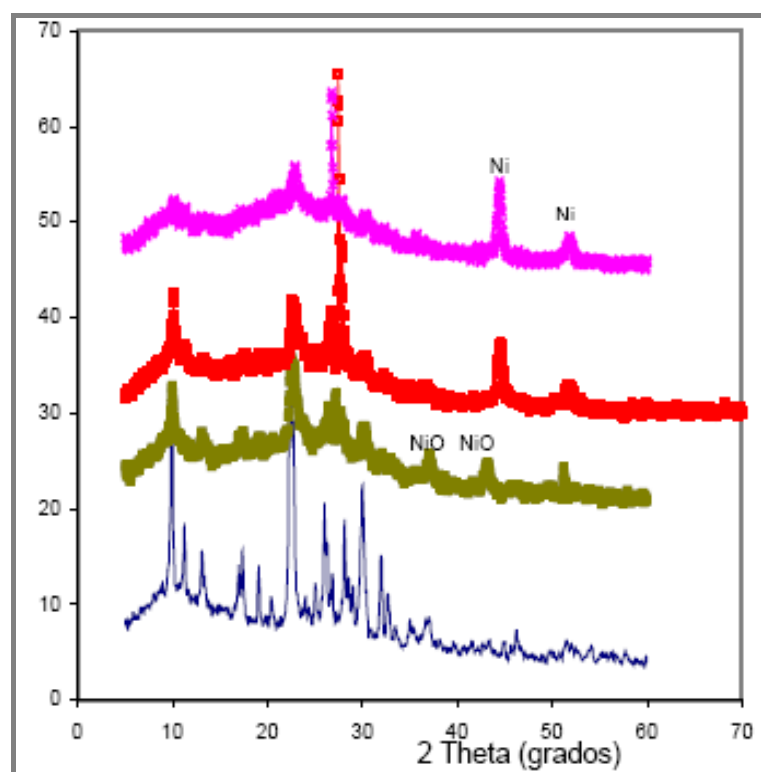


Figura 8.2.1.5.3: DRX de CLI (azul), H-CLI 5%Ni calcinada (verde), H-CLI 5%Ni reducida (roja), H-CLI 5%Ni extraída del reactor (violeta).

En primer lugar puede apreciarse una disminución de la cristalinidad por efecto del tratamiento con sal de Ni y la aparición de los picos correspondientes al NiO (curva verde). Este efecto se encuentra seguramente asociado a la interacción del Ni en la red en reemplazo de los iones H_3O^+ , y la formación de microcristales de la especie oxídica (PDF 75-0197). El mantenimiento del patrón estructural, dentro de los límites permitidos por los enlaces (SiAl)-O-(SiAl), se mantiene para el material calcinado y reducido (curva roja) y aun para el extraído del reactor después de 20 h de reacción (curva violeta). En estas dos últimas puede apreciarse la presencia de Ni^0 (PDF 87-0612) como producto de la reducción.

8.3- Bibliografía

- ❖ **Allahverdiev** A. I., Irandoust S., Murzin D. Y., **1999**. J. Catal. 185, 352
- ❖ **Arcoya** A. X., Seoane L., Soria J., **1997**. J. Chem. Tech. Biotechnol. 68, 171
- ❖ **Armor** J. N., **1999**. Appl. Catal. A : Gen,176,159
- ❖ **Ashcroft** A. T., Cheetham A. K., Green M. L. H., **1991**. P.D.F. Vernon, Nature, ,352,225.
- ❖ **Botto** I. L., Canafoglia M. E., Lick I. D., Cabello C. I. Schalamuk I. B. Minelli G., Ferraris G., **2004**. J. of the Ar. Chem . Soc. Vol. 92 - N° 1/3, 139.
- ❖ **Bradford** M. C. J., Vannice M.A., **1999**. Catal. Rev. Sci. Eng, 41, 1.
- ❖ **Englert** A. H., Rubio J., **2005**. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite, International Journal of Mineral Processing, 75, 21.
- ❖ **Farkas** A., Rozic M., Barbaric Mikocevic Z., **2005**. Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from Krapina region, Croatia, Journal of Hazardous Materials B117, 25.
- ❖ **González (1)** M. G., Nichio N., Moraweck B., Martín G., **2000**. Mat. Letters,45, 15
- ❖ **González (2)** M. G., Ponzi E. N., Ferretti O., Marecot P., Barbier J., **2000**. Ads. Sc. Tech.,18, 541

- ❖ **Iwamoto** M., Yahiro H., Shundo S., Yu Y., Mizuno N., **1991**. *Appl. Catal., B*, 69.
- ❖ **Jorgensen** T. C., Weatherley L. R., **2003**. Ammonia removal from wastewater by ion Exchange in the presence of organic contaminants, *Water Research* , 37, 1723.
- ❖ **Lee** H. C., Woo H. C., Ryoo R., Lee K. H., Lee J. S., **2000**. *Appl. Catal. A* 196, 135.
- ❖ **Lee** H. C., Woo H. C., Chung S. H., Kim H. J., Lee K. H., Lee J. S., **2002**. *J. Catal.*, 211, 216
- ❖ **Li** H., Armor J. N., **1992**. *Appl. Catal.*, B1, 31.
- ❖ **Linares** C. F., Goldwasser M. R., Machado F. J., Rivera A., Rodríguez-Fuentes G., Barrault J., **2000**. *Microporous Mesoporous Mater.* 41, 69
- ❖ **Nimwattanukul** W., Luengnaruemitchai A., Jitkarnka S., **2006**. *Int. J. Hydrogen Energy*, 31, 93.
- ❖ **Pansini** M, **1996**. Natural zeolites as exchangers for environmental protection, *Mineral Deposita*, 31, 563.
- ❖ **Perić** J, Trgo M., Vukojević Medvidović N., **2004**. "Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite a comparison of adsorption isotherms" *Water Research* 38,1893.
- ❖ **Quincoces** C. E., Basaldella E. I., de Vargas S. P., González M. G., **2004**. *Materials Letters*, 58, 272
- ❖ **Rostrup-Nielsen** J. R., Hansen J-H. B, **1993**. *J. Catal.*, 144, 38.
- ❖ **Rostrup- Nielsen** J., **1994**. *Catal. Today*,18, 305.
- ❖ **Rostrup- Nielsen** J., **1997**. *Catal. Today*,37, 225.
- ❖ **Siri** G., Marchetti S. G., Ferretti O., González M. G., **1991**. *Stud.Surf.Sci.Catal.*, 69, 531.
- ❖ **VVerykios** X. E., **2003**. *Int. J. Hydrogen Energy*, 28, 1045.
- ❖ **Wang** S., Lu G. W., **1996**. *Energy fuel*, 10, 896.
- ❖ **Woo** H. C., Lee K. H., Lee J. S., **1996**. *Appl. Catal. A* 134, 147.

A continuación se exponen las conclusiones a las que pudo arribarse a partir de los estudios realizados

9.1- Obtención de la especie mineral para su estudio. En el marco de una campaña geológica destinada a la detección y tipificación de mineral zeolítico, se extrajo toba zeolitizada de la cantera “El Toba” ubicada en el Depto. Independencia, Pcia La Rioja. Esta actividad fue realizada en colaboración con investigadores de INREMI (CICPBA- Facultad de Ciencias Naturales y Museo-UNLP)

9.2- Caracterización mineralógica y físico-química. Diferentes muestras de mineral extraído del depósito indicado en el ítem I, fueron caracterizadas mineralógicamente y estudiadas mediante la aplicación de técnicas físico-químicas (análisis estructural, cristalográfico, químico, espectroscópico, térmico, de superficie y por microscopía electrónica). Del estudio surgió que el mineral pertenece al tipo estructural clinoptilolita.

9.3- Selección del mineral para la realización del trabajo de tesis doctoral. Se seleccionó la zeolita con mayor contenido de sodio, de fórmula $Fe_{0,26}Ca_{0,71}Mg_{0,42}Na_{4,75}K_{0,74}Si_{29,62}Al_{6,18}O_{72}$, en base a los siguientes aspectos:

9.3.1-la estabilidad estructural y térmica (mediante el estudio de DRX “in situ” verificándose la permanencia de la estructura hasta una temperatura del orden de los 700 °C)

9.3.2-la posibilidad de modificación química por intercambio iónico a los fines de su aplicación en las áreas agronómica y ambiental, considerando que la selectividad de la especie resulta mayor hacia los cationes de tamaño elevado, en particular hacia el ión amonio.

9.4- Modificación química

La modificación incluyó diferentes tratamientos. La caracterización de los productos fue realizada aplicando las técnicas de análisis citadas precedentemente.

9.4.1- Transformación de CLI en zeolita ácida o HCLI. Se realizó mediante tratamiento con HCl de diferente concentración. Se analizaron los parámetros operacionales que permiten optimizar las condiciones del proceso a fin de evitar la dealuminización y/o la alteración estructural. Se determinó que la concentración del HCl empleado debe ser inferior a 1,8 M, fijándose condiciones de temperatura y tiempo del proceso. Se verificó un incremento de la superficie específica (cuatro órdenes de magnitud respecto a la original), un refuerzo de los enlaces T-O y una mayor disponibilidad para el intercambio iónico.

9.4.2- Transformación en amonio-zeolita. Se optimizaron las condiciones de intercambio catiónico mediante el empleo de una solución amoniaca de cloruro de amonio (2 N), lográndose un intercambio cercano al 90% de la CIC teórica. El proceso de escalado (escala laboratorio-escala banco) afectó el intercambio debido a efectos de difusión del NH_4^+ , observándose que a menor granulometría menor intercambio (atribuido a la compactación del sólido y al hecho de utilizar un sistema estanco).

Los ensayos tendientes al re-uso de la solución amoniaca resultaron en un intercambio del orden del 45 % del original, efecto asociado a la competencia de los distintos cationes (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}). presentes en la solución empleada.

El tratamiento térmico de la NH_4CLI condujo a una zeolita ácida. En las condiciones experimentales del trabajo (4 hs a 400°C) se verificó por FTIR un remanente de amonio en la red.

El proceso de transformación térmica de $\text{NH}_4\text{CLI} \rightarrow \text{HCLI}$ resultó interesante como forma de obtención de una zeolita más reactiva y receptiva de otras especies catiónicas.

9.4.3- Transformación en calcio-zeolita. Debido a la escasa y contradictoria información bibliográfica al respecto, se realizaron ensayos para verificar el grado de intercambio. El proceso de transformación $\text{NaCLI} \rightarrow \text{CaCLI}$, resultó muy bajo, aún en condiciones más severas a las reportadas. El incremento en el grado de intercambio siguió la secuencia $\text{CLI} < \text{NH}_4\text{CLI}(\text{calcinada a } 400^\circ\text{C}) < \text{HCLI}$, con resultados inferiores a los informados en la bibliografía.

Se verifica que la génesis del extremo cálcico de la serie HEU-CLI, observada en la naturaleza, depende prácticamente de la composición de las soluciones mineralizantes que afectan el proceso de reacción del vidrio volcánico.

La técnica de modificación por intercambio resulta inapropiada para la preparación de una especie rica en calcio con fines agronómicos.

9.4.4- Transformación en urea-zeolita. La transformación en urea-CLI fue estudiada mediante diferentes tratamientos, utilizando como variables operativas: i) el empleo de soluciones de urea de diferente concentración y ii) el uso de urea fundida (temperatura de trabajo 135°C).

Se concluyó que el proceso ocurre a nivel superficial, prevaleciendo la interacción a través de la formación de puentes de H. La cantidad de urea adsorbida es directamente proporcional a la concentración de la solución de urea empleada.

Los ensayos realizados empleando urea sólida y temperatura de tratamiento de 135°C (urea fundida), sugirieron, por FTIR, la posibilidad de ingreso de la especie nitrogenada a los canales zeolíticos. Por otra parte, el incremento en la relación urea/zeolita permite establecer que el mineral puede actuar como soporte de la especie nitrogenada a través de diferentes tipos de interacción: urea-superficie de la zeolita, urea-urea y urea-canales intra-red.

9.4.5- Interacción zeolita-fosfato. Para lograr la interacción de la zeolita con el anión fosfato fue necesario el cambio de la carga superficial negativa del alúmino-silicato, proceso que se llevó a cabo mediante la funcionalización de la CLI con el surfactante catiónico bromuro de hexadeciltrimetilamonio. Los diferentes ensayos practicados mostraron que la cantidad de fósforo adsorbido resultó independientemente de las condiciones de tratamiento con el surfactante y del área superficial de la especie tratada (CLI y HCLI).

9.5- Aplicación de las zeolitas modificadas en el área agronómica. Se realizaron experiencias agronómicas (ensayos de lixiviación y volatilización de nitrógeno en suelos así como biológicos en planta) mediante el empleo de CLI intercambiada con amonio así como interaccionada con urea. Las experiencias

se efectuaron en forma conjunta con docentes de la Cátedra de Edafología de la Facultad de Cs. Agrarias y Forestales de la UNLP.

Se trabajó con suelos cuya caracterización permitió la diferenciación en limo-arcillosos y en arenosos respectivamente, con los que se analizó el efecto de los geo-materiales mencionados. Se empleó a la urea como fertilizante de referencia. Los resultados permitieron concluir:

9.5.1- Lixiviación. El empleo de NH_4Cl condujo a una menor lixiviación de nitrato, resultado altamente auspicioso en lo referente a la posibilidad de evitar los efectos negativos de la presencia de este anión en aguas superficiales y subterráneas.

Se observó que existe un comportamiento diferencial para las muestras de NH_4Cl en función de la granulometría y la dosis de nitrógeno empleada. A mayor dosis de nitrógeno los dos tamaños de partícula empleados (1-2 mm y 4-8 mm) se comportan de manera similar a diferencia de lo observado para las dosis de nitrógeno menores donde las partículas de menor tamaño son las más efectivas para evitar la lixiviación del oxoanión. Así, cuando se usa una dosis equivalente a 180 kg ha^{-1} hay una marcada disminución de la lixiviación, en tanto que, a bajas dosis de nitrógeno (60 y 120 kg ha^{-1}), solamente la NH_4Cl de menor granulometría disminuye dicho proceso. Este efecto puede asociarse a la interacción fertilizante-suelo. En efecto, la lixiviación resulta mayor en suelos arenosos respecto a los arcillosos, debido a las características fisicoquímicas y texturales de los mismos.

9.5.2- Volatilización. Se observa una marcada disminución de la pérdida por volatilización del amonio a partir del uso de NH_4Cl en comparación con urea y en las condiciones de los ensayos. La marcada eficiencia del fertilizante NH_4Cl se evidencia más claramente cuando aumenta la dosis del mismo.

9.5.3- Biológica. Los estudios realizados en invernáculo respecto a la incorporación del nitrógeno en planta se realizaron en base al uso de i) clinoptilolita intercambiada con amonio y ii) clinoptilolita con urea fundida. Los resultados revelan que la utilización de NH_4Cl aumenta la producción de materia seca, con respecto a la utilización de urea y de urea- Cl , según la secuencia $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{ureaCl} > \text{urea}$. En todos los tratamientos y para todos los

productos aplicados, se registra una disminución de la eficiencia de recuperación del nitrógeno con el incremento de la dosis aplicada. Las diferencias observadas pueden atribuirse a la diferente velocidad de liberación de la especie nitrogenada.

Los resultados obtenidos revelaron la potencialidad del sistema amonio-clinoptilolita en prácticas sustentables de producción agrícola, al aumentar la eficiencia de recuperación del fertilizante, disminuir las pérdidas de nitrógeno y por consiguiente minimizar el impacto ambiental de la fertilización.

9.6- Otras aplicaciones

9.6.1- En medio ambiente. Los ensayos preliminares realizados con CLI para analizar la remoción de amonio en un líquido residual industrial, proporcionado por una empresa "Pymes Química", resultaron auspiciosos, obteniéndose una reducción del contaminante que osciló entre 70-80 % según las condiciones de tratamiento. Asimismo se observó un apreciable efecto decolorante.

9.6.2- En catálisis. La CLI obtenida por tratamiento ácido fue empleada como soporte en la preparación de catalizadores conteniendo Ni (en diferente proporción) para la reacción de reformado seco de metano (ensayo realizado en CINDECA UNLP). El proceso de impregnación, seguido de una activación por calcinación a 650°C, reveló el inicio de la descomposición estructural, debido a que HCLI presenta menor estabilidad que CLI. Los estudios de TPR revelaron una interacción del Ni en la matriz del aluminio-silicato y si bien la actividad catalítica se relacionó con la obtenida con catalizadores convencionales, la rápida desactivación se asoció al colapso de la red.

TRABAJOS PUBLICADOS

Artículos y comunicaciones a Congresos originados en esta Tesis:

“Natural zeolites for environmental protection”. Botto, Irma L., Agosto, María F., Zucchi, Beatríz, Millán, Guillermo, Vazquez, Mabel, Cabello, Carmen I., Schalamuk, Isidoro . **Ciencia, 2008**, ISSN: 1668-2009.

“Use of clinoptilolite as a carrier for nitrogen fertilizers in soils of the Pampean regions of Argentina”. G. Millán, F. Agosto, M. Vázquez, L. Botto, L. Lombardi and L. Juan. **Cien. Inv. Agr., 2008**. ISSN 0718-3267.

“Volatilización de amonio de Urea y clinoptilolita- NH₄ aplicadas en superficie”. Guillermo Millán, Florencia Agosto, Mabel Vazquez, Lía Botto, Luciano Lombardi, Luciano Juan y Fernando Balmacedo. **IX Congreso Argentino de Ingeniería Rural, SEP 2007**. Córdoba, Argentina

“Evaluación agronómica de clinoptilolita como vehículo de fertilizantes nitrogenados”. Guillermo Millán, María F. Agosto, Mabel Vázquez, Lía Botto, Luciano Lombardi y Luciano Juan. **XX Congreso de suelos, SEP 2006**. Salta-Jujuy, Argentina.

“Evaluación de Clinoptilolita-NH₄ como vehículo de fertilizantes nitrogenados para disminuir la lixiviación”. G. Millán, M. F. Agosto, M. Vazquez, L. Botto, L. Juan, L. Lombardi. **III Congreso Iberoamericano de Ambiente y Calidad de Vida y 4º Congreso de Ambiente y Calidad de Vida, SEP 2006**, Catamarca, Argentina.

“Transformación de efluentes industriales contaminantes en compuestos de interés agronómico”. M. F. Agosto, I. L. Botto, G. Millan, M. Vazquez, B. Zucchi, I. Schalamuk, C. Cabello. **III Congreso Iberoamericano de Ambiente y Calidad de Vida y 4º Congreso de Ambiente y Calidad de Vida, SEP 2006**. Catamarca, Argentina.

TRABAJOS PUBLICADOS

“Estabilidad estructural y térmica de zeolitas naturales. Efecto de la composición química”. M. F. Agosto, I. L. Botto, C. Cabello, J. Minelli. **XXVI Congreso Argentino de Química, SEP 2006.** San Luís, Argentina.

“Catalizadores de Ni/Clinoptilolita para el reformado seco de metano”. M. F. Agosto, I. L. Botto, C. Quincoces, M. G. Gonzalez. **XX Simposio Iberoamericano de Catalise, SEP 2006.** Gramado, Brasil.

“Zeolitas naturales y el agro: Una conexión productiva.” M. F. Agosto, M. E. Canafoglia, I. L. Botto, C. I. Cabello, G. Millan, M. Vazquez, R. de Barrio, I. B. Schalamuk, G. Minelli. **Bienal de Ciencia y Tecnología CIC PBA, NOV 2005.** La Plata, Argentina.

“Depósitos tobaceos terciarios zeolitizados del Área de Paganzo (Provincia de La Rioja). Su potencialidad tecnológica”. M.F. Agosto, M.E. Canafoglia, R.E. de Barrio, C. Cabello, I.B. Schalamuk, G. Minelli, I.L. Botto. **XVI Congreso Geológico Argentino, SEP 2005.** La Plata, Argentina.

“Caracterización fisicoquímica de zeolitas de la Provincia de La Rioja. Potencialidad Tecnológica”. M.F. Agosto, I. L. Botto. **XII Jornadas de Jóvenes Investigadores de AUGM, JUN 2005.** San Miguel de Tucuman, Argentina.

“Interacción zeolita-urea: Estudio mediante espectroscopia FTIR”. M.F. Agosto, M.E. Canafoglia, C. Cabello, I.B. Schalamuk, I. L. Botto. **XIV Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, ABR 2005.** Termas de Río Hondo, Argentina.