



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA**

**APROVECHAMIENTO DE LODOS DE LA INDUSTRIA PAPELERA**  
**PARA LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRA EN INGENIERÍA**

INGENIERÍA AMBIENTAL - AGUA

P R E S E N T A:

**QA. REBECA ANA LUISA PADILLA GUERRERO**

TUTOR PRINCIPAL

**DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA**

MÉXICO, D.F. FEBRERO 2013

**Jurado asignado:**

<b>Presidente:</b>	Dra. Alejandra Martín Domínguez
<b>Secretario:</b>	Dra. María de Lourdes Chávez García
<b>Vocal:</b>	Dr. Rosa María Ramírez Zamora
<b>Suplente:</b>	Dra. Marisela Bernal González
<b>Suplente:</b>	Dra. María Neftalí Rojas Valencia

**Lugar de realización de tesis:**

Instituto de Ingeniería, UNAM

**TUTOR DE TESIS**

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

-----  
FIRMA

## AGRADECIMIENTOS

A la UNAM por volver a abrirme sus puertas, por su gente y sus instalaciones.

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora; por su apoyo, su ayuda, los consejos brindados y especialmente por no haber dejado de creer en mí.

Al Instituto de Ingeniería, por los recursos brindados.

A CONACyT por la beca otorgada para la realización de este trabajo de tesis.

A Gustavo Cervantes, sin ti nunca hubiera iniciado este camino; siempre te estaré agradecida por ayudarme al examen de admisión, por tu apoyo, por tus enseñanzas, por el amor que me diste mientras estuviste a mi lado. Así como empecé este proyecto a tu lado, me hubiera encantado que estuvieras para verlo culminado.

A Fabricio Espejel, es por ti y gracias a ti que pude cerrar este círculo. Agradezco a Dios el haberte puesto en mi camino, gracias por ser mi jefe, mi guía, mi amigo.

A Oswaldo, Myriam, Gilberto y Brenda por convertir mi estancia en el Ingen de un calvario a algo agradable.

A mi jurado, Dra. Alejandra Martín, Dra. María de Lourdes Chávez, Dra. Nefthalí Rojas y Dra. Marisela Bernal por la revisión de este trabajo, por sus comentarios, observaciones y sugerencias otorgadas para el mejoramiento del mismo.

A la Dra. Norma Sánchez del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, por prestar las instalaciones para las pruebas realizadas, sus aportaciones, comentarios y el tiempo dedicado a este trabajo.

Ingeniería:  
Donde los nobles trabajadores semicalificados  
ejecutan la visión de aquellos que piensan y sueñan.  
Hola Oompah Loompahs de la ciencia.

Sheldon Cooper

A todos los que, a pesar de mí misma  
nunca dejaron de creer en mí.

# Índice General

## RESUMEN

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

<b>2.1 La industria papelera</b> .....	<b>7</b>
<b>2.2 Generalidades de los lodos de la industria papelera</b> .....	<b>9</b>
2.2.1 Cifras de generación de lodos de plantas de la industria papelera.....	10
2.2.2 Características fisicoquímicas de los lodos de plantas de la industria papelera.....	12
2.2.3 Tratamiento, disposición y manejo .....	13
2.2.4 Normatividad.....	14
2.2.4.1 México.....	14
2.2.4.2 Comunidad Europea .....	15
<b>2.3 Generalidades de las zeolitas</b> .....	<b>17</b>
2.3.1 Definición y estructura.....	17
2.3.2 Clasificación.....	19
2.3.2.1 Tamaño de poro.....	20
2.3.2.2 Estructura .....	20
2.3.2.3 Clasificación en función del contenido de silicio .....	23
2.3.3 Características .....	24
2.3.3.1 Diámetro de poro .....	25
2.3.3.2 Capacidad de intercambio catiónico.....	26
2.3.4 Aplicaciones .....	27
2.3.4.1 Adsorción.....	28
2.3.4.2 Intercambio iónico .....	29
2.3.4.3 Catalizadores y soportes de catalizadores .....	29
2.3.5 Síntesis .....	29
2.3.5.1 Parámetros de influencia.....	33
<b>2.4 Zeolita ZSM-5</b> .....	<b>33</b>
2.4.1 Estructura y selectividad.....	34
2.4.2 Carácter ácido de la zeolita ZSM-5 .....	35
2.4.3 Síntesis de la ZSM5.....	36
2.4.4 Aplicaciones .....	36

## CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

<b>3.1 Materiales y reactivos</b> .....	<b>39</b>
3.1.1 Lodos papeleros .....	39
3.1.2 Vidrio.....	40
3.1.3 Reactivos químicos para la síntesis de zeolitas .....	40
3.1.4 Reactivo de Nessler para la cuantificación de amonio .....	40

<b>3.2 Diseño experimental .....</b>	<b>40</b>
<b>3.3 Sistemas y técnicas experimentales .....</b>	<b>43</b>
3.3.1 Síntesis de zeolitas .....	43
3.3.1.1 Calcinación.....	43
3.3.1.2 Lixiviación ácida .....	43
3.3.1.3 Método hidrotermal a presión autógena .....	43
3.3.1.4 Acondicionamiento de la muestra .....	44
<b>3.4 Técnicas de caracterización .....</b>	<b>45</b>
3.4.1 Composición química elemental: Fluorescencia de Rayos X (FRX) .....	45
3.4.2 Identificación de zeolitas formadas: Difracción de Rayos X (DRX) .....	46
3.4.3 Morfología de las partículas: Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) .....	46
3.4.4 Identificación de zeolita ZSM5: Espectroscopia Infrarroja (IR) .....	46
3.4.5 Determinación experimental de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).....	48
3.4.6 Determinación del área superficial de BET (Brunauer-Emmett-Teller) y volumen de poros mediante el Método de adsorción física de nitrógeno.....	49

#### **CAPÍTULO IV. RESULTADOS**

<b>4.1 Caracterización de lodos.....</b>	<b>51</b>
4.1.1 Determinación de la composición química .....	51
<b>4.2 Síntesis de zeolitas en medio hidrotermal a presión autógena.....</b>	<b>53</b>
4.2.1 Pruebas de síntesis utilizando TPA <sup>+</sup> y lodo papelerero .....	53
4.2.2 Pruebas de síntesis utilizando TPA <sup>+</sup> , lodo papelerero y vidrio de desecho .....	55
<b>4.3 Caracterización de la ZSM-5 .....</b>	<b>63</b>

#### **CONCLUSIONES**

#### **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

# Índice de Tablas

Tabla 2.1 Componentes mayoritarios en cuanto a su composición química .....	12
Tabla 2.2 Componentes minoritarios en cuanto a su composición química.....	13
Tabla 2.3 Normatividad existente en México para la disposición y tratamiento de lodos .....	15
Tabla 2.4 Zeolitas naturales .....	19
Tabla 2.5 Clasificación de las zeolitas por tamaño de poro.....	20
Tabla 2.6 Clasificación estructural de las zeolitas según Meier, (1968) .....	21
Tabla 2.7 Clasificación estructural de las zeolitas según Breck (1974). .....	23
Tabla 2.8 Clasificación de acuerdo al contenido de silicio .....	24
Tabla 2.9 Características generales de las zeolitas .....	24
Tabla 2.10 Descripción de los diferentes tipos de selectividad en zeolitas.....	25
Tabla 2.11 Aplicaciones industriales de las zeolitas .....	28
Tabla 2.12 Resumen de las principales propuestas de mecanismos de síntesis de zeolita .....	32
Tabla 2.13 Parámetros de influencia en la síntesis de zeolitas .....	33
Tabla 2.14 Procesos industriales basados en la selectividad de forma de la zeolita ZSM-5 .....	37
Tabla 3. 1 Ubicación y productos de las industrias papeleras .....	39
Tabla 3. 2 Valores centrales y extremos en el diseño experimental desarrollado para la síntesis de zeolitas.....	42
Tabla 3. 3 Matriz de experimentos de las pruebas de síntesis de zeolitas. ....	42
Tabla 3. 4 Cantidades utilizadas en el proceso hidrotérmal en la síntesis de zeolitas .....	44
Tabla 3. 5 Bandas de absorción típicas de aluminosilicatos .....	47
Tabla 4. 1 Composición de óxidos mayoritarios de las muestras de lodos por FRX .....	51
Tabla 4. 2 Relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de las muestras de lodo .....	52
Tabla 4. 3 Composición de óxidos mayoritarios de las muestras de lodos KC lixiviados por FRX .....	53
Tabla 4. 4 Condiciones de síntesis de zeolita ZSM-5 y lodo SK.....	53
Tabla 4. 5 Fases identificadas en los experimentos de síntesis de ZSM-5 con lodo papelerero y vidrio.....	59
Tabla 4. 6 Síntesis de ZSM-5 con diversas fuentes de Si y Al .....	71

# Índice de Figuras

Figura 2.1 Secuencia de procesos en las operaciones de fabricación de pasta y de papel .....	8
Figura 2.2 Productores de papel y cartón más importantes a nivel mundial .....	9
Figura 2.3 Producción y Consumo de papel en México, 2008 .....	10
Figura 2.4 Participación del sector papelerero en el PIB Nacional-Industrial-Manufacturero, .....	11
Figura 2.5 Gestión de Residuos propuesta por la legislación de la Comunidad Europea .....	16
Figura 2.6 Estructura típica de las zeolitas. A. Atómica, B. Tetraédrica y C. Cristalina .....	18
Figura 2.7 Esquema de la estructura de una zeolita. ....	19
Figura 2.8 Clasificación de las zeolitas en función de su tamaño de poro .....	20
Figura 2.9A Unidades secundarias de construcción .....	22
Figura 2.9B Unidades secundarias de construcción .....	22
Figura 2.10 Síntesis hidrotermal de zeolitas .....	31
Figura 2.11 Unidad pentasil y formación de cadenas de ZSM-5.....	34
Figura 2.12 Sistema de canales en la zeolita ZSM-5. ....	35
Figura 3. 1 Diagrama de flujo del procedo de síntesis de zeolita .....	45
Figura 3. 2 Espectro característico de una zeolita ZSM-5 .....	47
Figura 4. 1 Difractograma del producto obtenido en la prueba de síntesis de zeolita ZSM-5 con lodo SK.....	54
Figura 4. 2 Espectro de infrarrojo de la muestra obtenida bajo las condiciones de síntesis de la Tabla 4.4.....	55
Figura 4. 3 Difractograma del KC $\alpha$ , caolinita [ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ], $\beta$ , calcita ( $CaCO_3$ ) .....	56
Figura 4. 4 Estructura de la analcima .....	57
Figura 4. 5 Difractograma de la wairakita identificada en experimento 3. ....	57
Figura 4. 6 Estructura de la wairakita .....	58
Figura 4. 7 Secuencia propuesta de formación ZSM-5 con lodo papelerero calcinado y vidrio.....	61
Figura 4. 8 Efecto de la presencia de $Na^+$ , $Ca^{2+}$ y $TPA^+$ sobre la síntesis de zeolitas a $170^\circ C$ .....	62
Figura 4. 9 Efecto de la presencia de $Na^+$ , $Ca^{2+}$ y $TPA^+$ sobre la síntesis de zeolitas a $135^\circ C$ .....	62
Figura 4. 10 Efecto de la presencia de $Na^+$ , $Ca^{2+}$ y $TPA^+$ sobre la síntesis de zeolitas a $100^\circ C$ .....	63
Figura 4. 11 ZSM-5 Sintetizada.....	64
Figura 4. 12 Isotherma de adsorción-desorción física de $N_2$ para las zeolitas sintetizadas .....	65
Figura 4. 13 Distribución del tamaño de poro obtenido mediante el método BJH para las zeolitas sintetizadas en los experimentos a) 16 y, b) 21.....	66
Figura 4. 14 Difractogramas de los experimentos a) 16 y b) 21. ....	67
Figura 4. 15 Superficie de respuesta de la CIC .....	69
Figura 4. 16 Efectos principales de las variables experimentales sobre el valor de la CIC .....	70
Figura 4. 17 CIC y área superficial de los experimentos del diseño experimental (Tabla 4.6).....	72



# Nomenclatura

Al	Aluminio
$Al(OH)_3$	Hidróxido de aluminio
$Al_2O_3$	Óxido de aluminio ó alúmina
$AlO_4^{-5}$	Tetraedro de aluminio
ANOVA	Análisis de varianza
AWWA	American Water Works Assosiattion
BET	Brunauer-Emmett-Teller
Ca	Calcio
$Ca(OH)_2$	Hidróxido de calcio
$CaCl_2$	Cloruro de calcio
$CaSO_4$	Sulfato de calcio
CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico
cm	Centímetro
$CO_2$	Dióxido de carbono
DRX	Difracción de Rayos X
Fe	Hierro
$Fe(OH)_3$	Hidróxido de hierro
$Fe_2(SO_4)_3$	Sulfato férrico
$FeSO_4$	Sulfato ferroso
FRX	Fluorescencia de Rayos X
g	Gramo
IR	Espectroscopía Infrarroja
KC	Kimberly Clark
l	Litro
m	Metro
M	Molar
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
meq	Miliequivalente
mg	Miligramo
MFI	Modernite framework inverted
mL	Mililitro
N	Nitrógeno
Na	Sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
$NH_4$	Amonio
NOM	Norma Oficial Mexicana
°C	Grados centígrados
PTAR's	Planta de tratamiento de agua residual
PDF	Power Diffraction File
pH	Potencial de hidrógeno
PxC	Pérdidas por calcinación
RPM	Revoluciones por minuto

s	Segundo
S/L	Sólido/Líquido
SEMARNAT	Secretaría de medio ambiente y recursos naturales
SK	Smurnif Kappa
Si	Silicio
SiO <sub>2</sub>	Óxido de silicio
SiO <sub>4</sub> <sup>-4</sup>	Tetraedro de silicio
T	Temperatura
t	Tiempo
TiO <sub>2</sub>	Óxido de titanio
Ton	Tonelada
TPAOH	Hidróxido de tetrapropilamonio
USAI	Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación

# RESUMEN

---

El objetivo general de este trabajo fue determinar el potencial de aprovechamiento de los lodos provenientes del tratamiento de agua de la industria papelerá mezclado con vidrio de desperdicio generado en la industria de la construcción para la síntesis de zeolita. A partir de la caracterización fisicoquímica del lodo se determinó que estos residuos tienen un alto potencial teórico de aprovechamiento como fuente de silicio y aluminio para la síntesis de zeolitas de alto contenido de silicio. Para la síntesis de zeolitas tipo ZSM-5, es necesaria una fuente externa de Si que proviene del desperdicio del vidrio de la industria de la construcción. La metodología experimental general se dividió en tres etapas principales: 1) acondicionamiento de los lodos, 2) pruebas de síntesis y 3) caracterización de los productos obtenidos. El acondicionamiento constó de cuatro procesos: calcinación, lixiviación, filtración y secado. Esta primera etapa comprende la calcinación de los lodos a 550° C para eliminar materia orgánica (interferencia) y obtener los compuestos de Si y Al (precursores de las zeolitas), y lixiviación de calcio (interferencia) con una solución 2 M de HCl. La segunda parte de la metodología (las pruebas de síntesis) fue de dos tipos: únicamente con lodo y una mezcla de lodo más vidrio. Para la síntesis de zeolitas se presentan dos etapas principales: acondicionamiento de los lodos y proceso hidrotermal alcalino. La etapa de síntesis hidrotermal se realizó en un reactor a presión autógena. En la segunda etapa, con lodo no se sintetizó zeolita, porque no se tenía en la materia prima una relación molar Si/Al adecuada. En el caso de las pruebas con lodo y vidrio, de acuerdo al diseño experimental, se sintetizaron las siguientes zeolitas: wairakita, analcima y ZSM-5. Esta última es de mayor interés comercial y científico porque posee mayor capacidad de intercambio iónico que las dos zeolitas, por lo que es ampliamente utilizada en catálisis en la industria petroquímica y tratamiento de agua y aire. En la tercera y última etapa se llevaron a cabo pruebas de caracterización tales como difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja (IR), determinación experimental de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y determinación del área superficial de BET.

Las mejores condiciones de síntesis seleccionadas en este estudio fueron las siguientes: tiempo de reacción, 72 h; temperatura de reacción, 170° C; relación molar Si/Al inicial, 25; cantidad de agente direccionador de la estructura (bromuro de tetrapropilamonio, TPA<sup>+</sup>), 0.75 M. Con las anteriores condiciones se sintetizó una mezcla de zeolita wairakita y ZSM-5 con una CIC de 2.33 meq/g y un área superficial de 108.48 m<sup>2</sup>/g. Las condiciones de síntesis fueron muy similares respecto a las reportadas en literatura y se eligieron considerando que en sólo dos experimentos se identificó ZSM-5. De entre estos dos, se eligió el de menor tiempo de síntesis empleado.

# CAPÍTULO I

---

## INTRODUCCIÓN

Uno de los giros industriales principales, no sólo a nivel nacional sino internacional, es la rama de manufactura de la celulosa, papel y sus productos, participando aproximadamente con el 2.5% del PIB manufacturero (INEGI, 2011). Durante la producción de productos de papel se genera una cantidad significativa de desechos dentro de los cuales se encuentran los lodos provenientes de sus plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs). Por ejemplo, cerca de 3 millones toneladas de lodo es descargado por año en Japón, y aproximadamente 8 y 2 millones de toneladas respectivamente en Estados Unidos y el Reino Unido (Wajima *et al.*, 2007). Para el caso de México, si bien no hay informes de generación de lodos a nivel nacional, tan sólo tres industrias papeleras situadas alrededor del Distrito Federal producen alrededor de 58 mil toneladas al año de lodo (Marín, 2010).

Estos residuos necesitan una disposición o tratamiento adecuado. Lo contrario originaría la contaminación de fuentes de aguas naturales superficiales o subterráneas, así como de suelos ya que puede transformarlos en no fértiles dándole una apariencia erosionada cuando se abandona o agota el lugar (Sandoval *et al.*, 1998).

Las alternativas principales para el destino final de los lodos, después de ser sometidos a un tratamiento, son las siguientes, (Armenter *et al.*, 2002):

- ✓ Envío de los lodos a disposición controlada después de su deshidratación (60-70% de humedad).
- ✓ Reutilización de los lodos como mejoradores o acondicionadores de suelo agrícola.
- ✓ Reutilización de los lodos para la fabricación de material cerámico de construcción, según proceso de elaboración convencional (mezcla, extrusión, conformado, secado y cocción).
- ✓ Reutilización de los lodos como agentes floculantes en el tratamiento de aguas residuales, para aprovechar su alto contenido en aluminio.
- ✓ Reutilización de los lodos para la producción de granulado cerámico mediante procesos de secado.
- ✓ Reutilización de los lodos como fuente de Si y Al para producir zeolitas, que se utilizan como materiales adsorbentes, intercambiadores iónicos y soporte para catalizadores.

Una de las opciones de mayor potencial propuestas en los últimos 10 años es la síntesis de zeolitas (Wajima *et al.*, 2006). Esta opción no sólo puede resolver el problema de disposición de lodos, sino que las zeolitas sintetizadas pueden usarse para el tratamiento de aguas residuales y para la mitigación

de la contaminación atmosférica. Por lo anterior, esta opción resulta doblemente amigable para el ambiente.

Las zeolitas son minerales del grupo de los tectosilicatos que han sido estudiados y utilizados en diferentes actividades industriales. Por su origen, se clasifican en sintéticas y naturales. Estas últimas se utilizan para remover amonio y metales pesados, entre otros contaminantes presentes en agua. Su eficiencia suele estar limitada por la presencia de impurezas, pero un proceso de purificación aumenta significativamente su costo (Ackley, 2003). Por otra parte, las zeolitas sintéticas no presentan estas desventajas, además de que su campo de aplicación es mayor (refinación del petróleo, formulación de detergentes, tratamiento de efluentes gaseosos y líquidos, purificación de gases, mejoradores de suelos, ganadería, entre otros). Aunque su costo es mayor en comparación al de las zeolitas naturales. El precio de las zeolitas sintéticas es alto debido a que las materias primas utilizadas en su síntesis son costosas. Para contrarrestar esta desventaja, se han realizado estudios que han logrado la síntesis de zeolitas aplicando el proceso hidrotermal alcalino, con residuos industriales debido a que éstos presentan silicoaluminatos solubles (precursores de zeolitas) con relaciones molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 1 y 9. Dentro de los residuos más utilizados se mencionan a las cenizas volantes que han producido zeolitas con altas capacidades de intercambio iónico (Querol *et al.*, 1995; Park *et al.*, 2000; Poole *et al.*, 2000; Murayama *et al.*, 2008; Molina y Poole, 2000; Somerset *et al.*, 2003; Alves *et al.*, 2004; Ríos *et al.*, 2006; Wu *et al.*, 2008; Gross *et al.*, 2007; Derkowski *et al.*, 2006; Juan *et al.*, 2007; Yaping *et al.*, 2007). Los anteriores estudios se han dirigido a la síntesis de zeolitas de alto contenido de Al. Para el caso de zeolitas de alto contenido de Si, como la ZSM-5 y la silicalita, se han utilizado residuos tales como cáscara de arroz, residuos de asbesto, entre otros (Don *et al.*, 2003; Pacheco-Malagón *et al.*, 2007).

Wajima *et al.* (2007) realizaron la síntesis de zeolita P utilizando lodos generados en plantas de tratamiento de aguas generadas en la industria papelera. Hasta el momento no se ha realizado la preparación de zeolitas de alto contenido de Si, como la ZSM-5 utilizando estos residuos. Debido a la composición química de estos lodos, se tendrían que realizar la mezcla de éstos con otro material que presentara alto contenido de Si. Si bien se podría utilizar las cenizas de cáscara de arroz, en este trabajo se propone utilizar polvo de vidrio que es generado, como material de desecho, en la industria

de la construcción ya que es un desecho generado en la Ciudad de México. Coleman (2011) realizó la síntesis hidrotérmica de tobermorita (material de intercambio iónico) utilizando residuos de vidrio. Con este trabajo se demostró que la transformación del vidrio, mediante el proceso hidrotérmico, a un material de aplicaciones industriales puede ser factible. Por lo anteriormente expuesto, en el presente trabajo se propone desarrollar la síntesis de zeolita ZSM-5 como una nueva alternativa para la utilización de los lodos generados del proceso de tratamiento de aguas residuales provenientes de la manufactura del papel y de vidrio de desecho generado en la industria de la construcción.



# OBJETIVOS

---

**Objetivo General**

Determinar el potencial de aprovechamiento de lodos de la industria papelera mezclado con vidrio generado en la industria de la construcción para la síntesis de zeolitas con alto contenido de aluminio como la ZSM5.

**Objetivos Específicos**

- ❖ Estimar el potencial teórico de aprovechamiento del lodo proveniente del tratamiento de agua de la industria papelera, mezclado con vidrio generado en la industria de la construcción para la síntesis de zeolitas con alto contenido de aluminio como la ZSM5, con base en una caracterización de estos residuos.
  
- ❖ Identificar las variables de influencia significativa y las interferencias del proceso de síntesis de la ZSM-5, mediante un diseño de experimentos, utilizando lodos de la industria papelera y del vidrio generado en la industria de la construcción.
  
- ❖ Establecer los valores de las variables de influencia del proceso de síntesis de la ZSM-5 que permitan producir la máxima cantidad de esta zeolita utilizando lodos de la industria papelera y del vidrio generado en la industria de la construcción.
  
- ❖ Estimar los costos de producción de la ZSM5, para las mejores condiciones del proceso de producción de este material, utilizando lodos de la industria papelera y del vidrio generado en la industria de la construcción.

# CAPÍTULO II

---

## MARCO TEÓRICO

## 2.1 LA INDUSTRIA PAPELERA

Se estima que la fabricación de papel tiene su origen en China hacia el año 100 d.C.: se utilizaban trapos, cáñamo, paja y hierba como materias primas y se golpeaban contra morteros de piedra para separar la fibra original.

En México, durante más de trescientos años, la manufactura del papel y su comercio estuvieron restringidos por las rígidas limitaciones impuestas por España. La fabricación de papel no adquirió importancia en nuestro país hasta mediados del siglo XIX. Para ese entonces se empleaban como materia prima el trapo de lino, de cáñamo y de algodón. Su disponibilidad era limitada por lo que las pequeñas empresas papeleras se instalaron cerca de los establecimientos textiles que los desechaban. En 1890 se inició en México la era de la madera como materia prima celulósica al construir la fábrica de Amecameca en el Estado de México (INE, 2007).

La Figura 2.1 ilustra el procedimiento completo de fabricación de papel de la época actual: elaboración de la pasta. En esta etapa la madera se transforma en pasta mediante la separación mecánica o química de las fibras (celulosa). El método mecánico emplea la fricción mediante molinos para separar las partes de la madera. La transformación química se realiza adicionando agentes químicos a la madera y “cociéndolos” en recipientes cerrados a presión. Posteriormente se realiza el blanqueo de la pasta adicionando blanqueadores como cloro, hipoclorito de sodio, sosa cáustica, peróxido de hidrógeno,  $\text{TiO}_2$  entre otros. Además de los blanqueadores, se agrega carbonato de calcio y algunas arcillas, como el caolín. Es en esta etapa donde se generan los lodos papeleros. Una vez blanqueada la pasta se procede a la etapa de laminado (<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo3/72.pdf>).

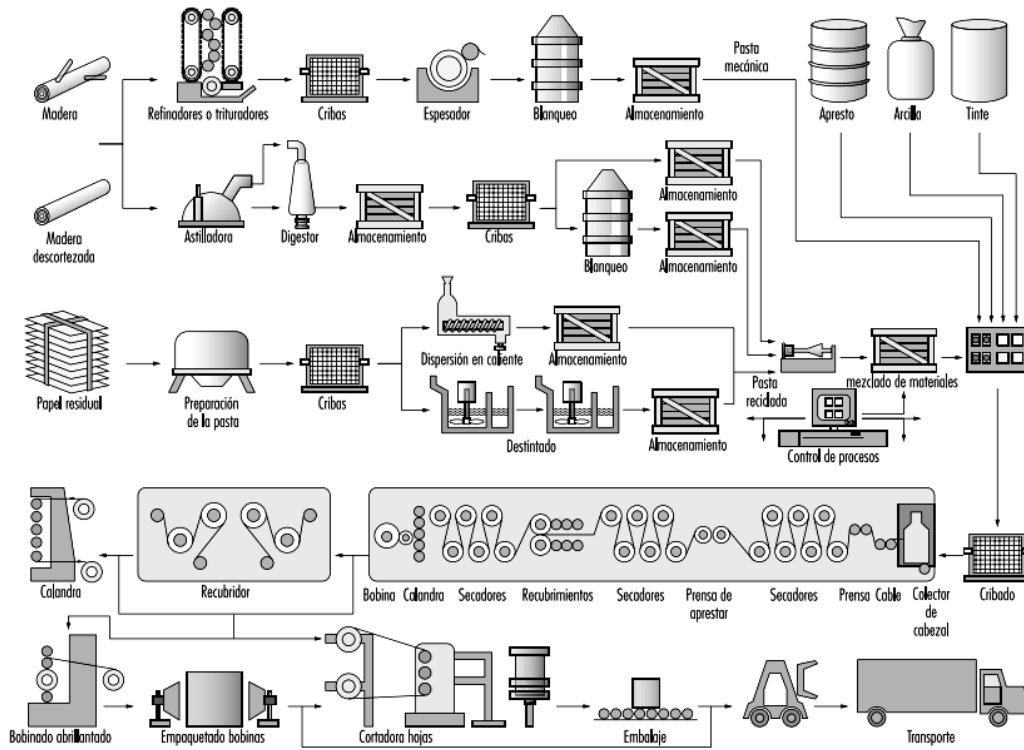


Figura 2.1 Secuencia de procesos en las operaciones de fabricación de pasta y de papel (adaptación Teschke K, Demers P)

Según datos de la revista *Pulp & Paper International*, en la actualidad, 100 empresas concentran más de la mitad de la producción de celulosa y papel con ventas de 323 mil millones de dólares en 2008. En la Figura 2.2 se observan las primeras 20 empresas. Entre las 100 mayores empresas del sector papelerero solamente figuran dos empresas establecidas en México: Kimberly Clark-México y Grupo Durango. El 38% del total de ventas en el mundo se genera en América del Norte, el 34% en Europa y el 18% en Asia. Latinoamérica contribuyó con el 4% del total de las ventas a nivel mundial en 2008. El 6% restante se originó en África y Oceanía (Cordero, 2008).

Posición	País	Producción (en Mt)	Posición	País	Producción (en Mt)
1	Estados Unidos	80,8	11	Brasil	7,8
2	China	37,9	12	Indonesia	7
3	Japón	30,5	13	Reino Unido	6,5
4	Canadá	20,1	14	Rusia	6,3
5	Alemania	19,3	15	España	5,4
6	Finlandia	13,1	16	Austria	4,6
7	Suecia	11,1	17	India	4,1
8	Corea del Sur	10,1	18	México	4,1
9	Francia	9,9	19	Tailandia	3,4
10	Italia	9,4	20	Países Bajos	3,3

Figura 2.2 Productores de papel y cartón más importantes a nivel mundial (www.handelsblatt.com)

## 2.2 GENERALIDADES DE LOS LODOS DE LA INDUSTRIA PAPELERA

Todo sistema de tratamiento de agua convencional produce “lodos”, como subproducto, provenientes ya sea de sólidos originalmente presentes en el agua residual, o bien, por formación de nuevos como resultado de la transformación de los sólidos disueltos y coloidales (Jiménez, 2001).

Se denomina “lodos” a los residuos sólidos con un contenido variable de humedad provenientes del desazolve de los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, de las plantas potabilizadoras y de las plantas de tratamiento de aguas residuales, que no han sido sometidos a procesos de estabilización. (NOM-004-SEMARNAT-2002). Por definición incluye los desechos de desnataores, sedimentadores primarios y secundarios (Jiménez, 2001).

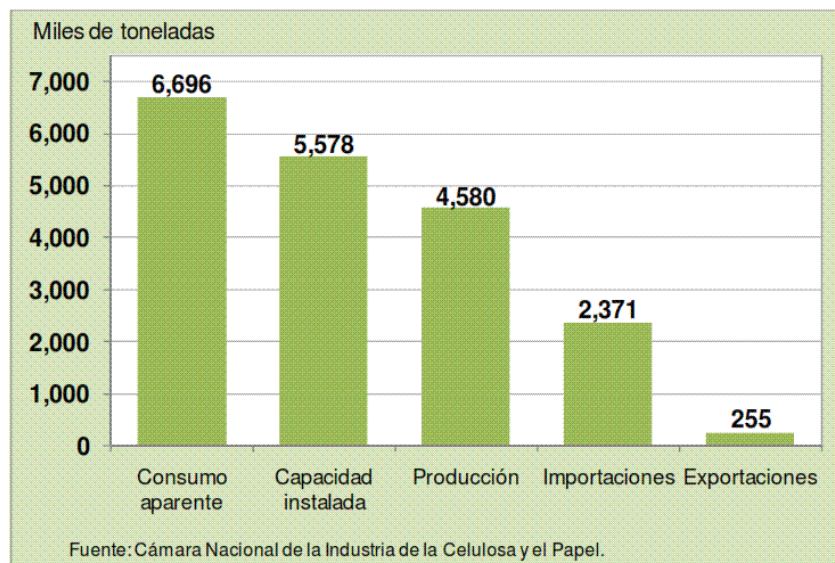
En el proceso de producción de papel se utiliza una gran cantidad de agua (para producir 1000 kg. de papel de primera calidad se requieren 2.4 toneladas de materia prima, 440 m<sup>3</sup> de agua y 7600 kws de energía). A su vez se generan efluentes cargados de fibras de celulosa que deben ser tratados, ya sea con el fin de recircular el agua al proceso o para cumplir las políticas de gestión ambiental de las compañías. El material removido en el tratamiento de las aguas residuales forma un lodo con un contenido de sólidos entre el 3% y el 6% que se trata con el fin de eliminar parte de lodo en el agua y

llevarlo al estado sólido para facilitar su manejo. Como resultado de este tratamiento se produce una suspensión fibrosa conocida como “lodos papeleros” o torta de lodo (Quinchía *et al.*, 2007).

Consisten principalmente de fibras orgánicas, inorgánicas como material arcilloso y cerca de un 60% de agua. Actualmente en México estos lodos son secados y posteriormente calcinados, reduciendo su volumen, o reutilizados en diversos sectores industriales como por ejemplo aplicación agrícola directa (compostaje), industria cerámica, industria cementera e industria energética (INE, 2007).

### 2.2.1 Cifras de generación de lodos de plantas de la industria papelera

Los lodos pastero-papeleros representan el volumen más grande de residuos de la industria papelera. Cerca de 3 millones de toneladas se generan en Japón. Aproximadamente 8 y 2 toneladas de lodos son generadas respectivamente en Estados Unidos y el Reino Unido (Wajima *et al.*, 2007).



**Figura 2.3 Producción y Consumo de papel en México, 2008**

Aunque en México no se tienen reportes sobre la generación de lodos procedentes de plantas papeleras, se estima que ésta puede ser muy alta debido a la magnitud de esta industria en el país tanto al consumo de papel en México, así como la participación en el PIB (Figura 2.3 y Figura 2.4).



**Figura 2.4 Participación del sector papero en el PIB Nacional-Industrial-Manufacturero, (INEGI, 2003)**

Actualmente se encuentran registradas 67 empresas en la Cámara Nacional de la Industria de la Celulosa y el Papel, dichas empresas se ubican en 16 entidades. 46% de ellas se concentran en sólo dos entidades: El Distrito Federal y el Estado de México (<http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/3/estudios.html>, enero 2012). Estas empresas cuentan con sistema de tratamiento de aguas residuales de tipo biológico secundario, las cuales, como se mencionó anteriormente, generan una cantidad significativa de lodos.

Dentro de las plantas papeleras ubicadas en el Distrito Federal se encuentran:

- ✓ Celulosa de Fibras Mexicanas S. A. de C. V.
- ✓ Copamex, S. A. de C. V.
- ✓ Corporativo Procter & Gamble, S. de R. L. de C. V.
- ✓ Grupo Papelero Scribe, S. A. de C. V.
- ✓ Kimberly Clark de México, S. A. B. de C. V.
- ✓ Manufacturas 8-A, S. A. de C. V.
- ✓ Manufacturas Sonoco S. A. de C. V.
- ✓ Manufacturera de Papel Bidasoa S. A: de C. V.
- ✓ Papelera Iruña, S. A. de C. V.
- ✓ Sca Consumidor México, S. A. de C. V.
- ✓ Smurfit Cartón y Papel de México, S. A. de C. V.
- ✓ Unipak, S. A. de C. V.
- ✓ Cía. Papelera el Fénix, S. A. de C. V.
- ✓ Georgia Pacific Tissue de México, S. A. de C. V.
- ✓ Intercontinental Celulosa de México, S. A. de C. V.
- ✓ Basf Mexicana, S. A. de C. V.



### 2.2.2 Características fisicoquímicas de los lodos de plantas de la industria papelera

La cantidad y composición de los residuos depende del tipo de papel producido, las materias primas utilizadas, las técnicas del proceso y las propiedades finales del papel (Monte *et al.*, 2009).

El lodo generado de una planta potabilizadora ha sido utilizado como materia prima para la síntesis de zeolitas. Yuo *et al.*, (2007), sintetizaron zeolita A a partir de lodos generados en una planta potabilizadora. Estos autores determinaron que la composición química del lodo generado en una planta potabilizadora en Corea incluía  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con una relación molar aproximadamente de 1.4. Para la síntesis se hicieron pruebas variando la temperatura, tiempo y la concentración del hidróxido de sodio que se utiliza mediante un proceso hidrotermal alcalino.

Sánchez (2010) sintetizó zeolita A, X y P con este mismo tipo de residuos, alcanzando una capacidad de intercambio catiónico de 1.95 meq/g. No es el único tipo de lodos que se pueden emplear para sintetizar zeolitas. En particular deben tener la característica de contener cantidades significativas de Si y Al. A continuación se presentan las características de algunos lodos generados en la industria del papel. En la Tabla 2.1 se muestran diferentes composiciones químicas obtenidas de distintos tipos de lodos. Como se puede observar, todas las muestras se componen principalmente de Si, Al, Ca y Ti. Dentro de los componentes menores se encuentran K, Mg, Mn, Zn, Fe y Cu (Tabla 2.2)

**Tabla 2.1 Componentes mayoritarios en cuanto a su composición química de cenizas de lodos de producción de papel.**

Tipo	Composición (% p/p)										Referencia
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	FeO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	
Lodos sintéticos	35.7	26	1.2	0.4	NA	0	8	25.7	0.1	0.1	Prasetyo <i>et al.</i> , (2010)
Papel reciclado	23	14	0.26	NA	0.58	0.024	2.8	32	0.23	0.52	Blanco (2008)
Papel reciclado	24.2	17.8	3.5	NA	2.5	NA	5	44.7	0.0	0.2	Wajima T <i>et al.</i> , (2007)
Papel reciclado	40.9	22.9	1.8	NA	1.3	NA	6.9	25.8	0.2	0.2	Wajima T <i>et al.</i> , (2004)
Papel	44.0	29.2	2.5	NA	5.9	0.1	7.8	4.2	0.8	0.3	Mun y Ahn, (2001)

**Tabla 2.2 Componentes minoritarios en cuanto a su composición química de cenizas de lodos de producción de papel.**

Composición (mg/kg)					Referencia
Zinc	Cobre	Cromo	Cadmio	Mercurio	
480	130	< 0.5	< 0.1	< 0.001	Wajima <i>et al.</i> (2004)
141	238	24	< 0.7	< 0.1	Monte <i>et al.</i> (2009)

### 2.2.3 Tratamiento, disposición y manejo

Los costos de las instalaciones para tratar los lodos pueden ser hasta del 50% del costo total de la planta por lo que la selección de los procesos que intervienen es de suma importancia (McGivney y Kawamura, 2008). Las características fisicoquímicas y mecánicas del lodo le imprimen un comportamiento variable al estar expuesto a condiciones ambientales. Esta situación genera riesgos de inestabilidad cuando se le dispone sobre zonas de ladera y aún en rellenos no específicos para un solo material. El tratamiento se refiere a su estabilización, más que a su digestión o mineralización (Metcalf y Eddy, 1991). Las características de los tratamientos comunes son:

Espesamiento de lodos por gravedad. El objetivo es duplicar el contenido de sólidos de los lodos y, por tanto, eliminar la mitad del volumen. En el caso de altas concentraciones de suspensiones homogéneas, como los flóculos de lodos activados o los flóculos de precipitación química, la función de espesamiento es muy útil. Se lleva a cabo en tanques profundos que los clarificadores secundarios (o sedimentador secundario) para garantizar una mayor capacidad de espesamiento.

Deshidratación. Es una de las etapas más importantes debido a que permite disminuir el costo de disposición al reducir significativamente el volumen que se debe manejar.

Digestión anaerobia. Se usa comúnmente para lodos del sedimentador primario que contienen elevadas concentraciones de materia orgánica ya que, de tratarse en condiciones aerobias, induciría un rápido crecimiento de la biomasa y elevado consumo de oxígeno. La función es convertir los lodos en productos finales tales como líquidos, gases (65% a 70% como metano y de 25% a 30% como CO<sub>2</sub>) y tener la menor producción posible de biomasa.

Digestión aerobia. Es una continuación del proceso de aeración tomando los subproductos del sedimentador secundario y del espesamiento. Son relativamente inertes pero tienen alto contenido de agua. La reducción del contenido de humedad se logra por centrifugado, filtración al vacío, secado por aire o secado en lecho de lodos.

Estabilización química. Consiste en el uso de compuestos como la cal y el cloro. La cal, que es el reactivo común, se adiciona para aumentar el pH hasta 12 o más con un tiempo de contacto adecuado para inactivar patógenos. Existen dos formas de estabilización química: la preestabilización y la postestabilización. En la primera, la cal es adicionada antes del desaguado, utilizándola como acondicionador acompañada en sales de Al y Fe. En la postestabilización, en cambio, la cal se añade a la pasta obtenida después del proceso de desaguado. Se usa principalmente cal viva para aprovechar el calor generado en la reacción e incrementar la destrucción de patógenos. La dosis de cal se obtiene mediante la experimentación.

## **2.2.4 Normatividad**

### **2.2.4.1 México**

En México, es escasa la normatividad federal y estatal que regula el tratamiento y disposición de los sólidos provenientes del tratamiento de las aguas residuales. Actualmente, se considera que los lodos que se generan durante el tratamiento de las aguas residuales son residuos peligrosos y, en consecuencia, deben sujetarse a las regulaciones que al respecto emite el Instituto Nacional de Ecología (INE). En la actualidad se está llevando a cabo una revisión para normar el tratamiento de lodos y favorecer su reutilización empleando como base la reglamentación de la EPA (Jiménez, 2010).

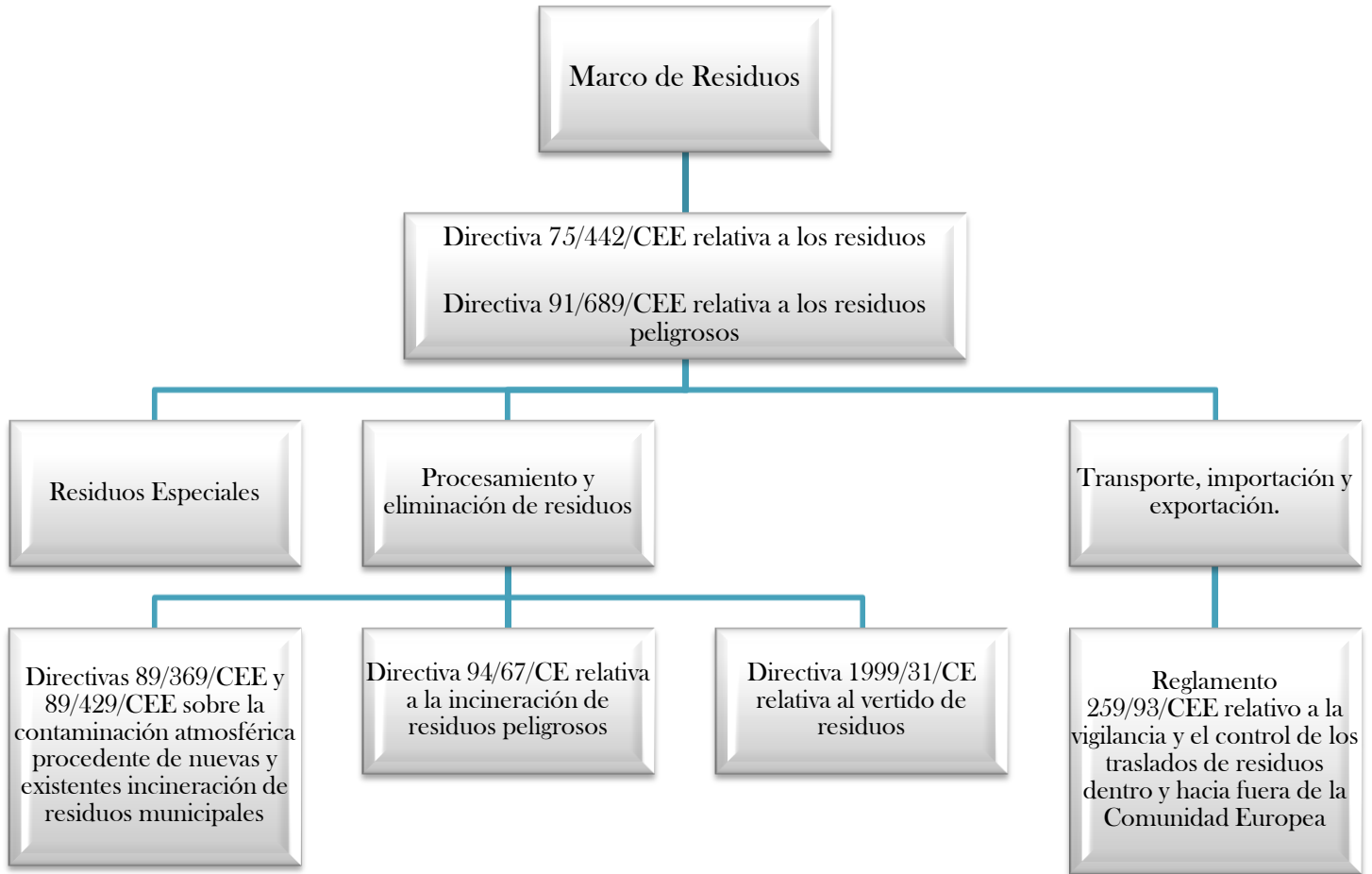
Tabla 2.3 Normatividad existente en México para la disposición y tratamiento de lodos

Reglamento	Descripción
<b>Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Medio Ambiente (1996).</b>	Los lineamientos que pueden ser aplicados para lodos se encuentran en las secciones sobre prevención y control de la contaminación de aguas y de suelos. La ley señala a las autoridades responsables de otorgar permisos y autorizaciones, de restringir, o bien, de establecer los parámetros y los criterios limitantes para utilizar las aguas y suelos nacionales como contenedores finales de diferentes tipos de residuos.
<b>Norma Oficial Mexicana: NOM-004-SEMARNAT-2002</b>	Establece las especificaciones y los límites máximos permisibles de contaminantes en lodos y biosólidos provenientes del desazolve de los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, de las plantas potabilizadoras y de las plantas de tratamiento de aguas residuales, con el fin de posibilitar su aprovechamiento o disposición final y proteger al medio ambiente y la salud humana.
<b>Norma Oficial Mexicana: NOM-001-ECOL-1996</b>	Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Los lodos se mencionan únicamente en el Anexo 1 de esta norma, donde se define la técnica para determinar huevos de helmintos.

Si bien los lodos generados en plantas papeleras no son clasificados como residuos peligrosos, deben manejarse de acuerdo a lo establecido en la NOM-004-SEMARNAT-2002 ya que el contenido de microorganismos patógenos puede ser importante. Además, ya que los lodos pueden contener Al, este puede ser lixiviado y contaminar cuerpos de agua subterráneos. El Al se asocia a la aparición de la enfermedad de Alzheimer.

#### 2.2.4.2 Comunidad Europea

El Marco de residuos incluye dos categorías de directivas: los requisitos de ajuste para la autorización y operación de instalaciones de eliminación de residuos, y las relativas a las opciones de eliminación para determinados tipos de residuos (Figura 2.4). Además de estas directivas, el Reglamento 259/93/CEE establece un sistema para controlar el movimiento de residuos dentro, y hacia fuera de la Comunidad Europea (Monte *et al.*, 2009).



**Figura 2.5 Gestión de Residuos propuesta por la legislación de la Comunidad Europea**

Los estados miembros de la Comunidad Europea (CE) están obligados a adoptar las medidas que sean necesarias para garantizar que los residuos se eliminen sin poner en peligro la salud humana, así como:

- ✓ Sin que esto provoque un riesgo para la flora y fauna, suelo, aire o agua
- ✓ Sin provocar incomodidades por el ruido o los olores
- ✓ Sin atentar contra los paisajes y los lugares de especial interés

Actualmente, la Comunidad Europea reconoce principios fundamentales para la gestión de residuos:

1. Jerarquías. En primer lugar, se debe contribuir al desarrollo y comercialización de productos diseñados para tener el menor impacto posible en términos de contaminación, y en segundo lugar, al desarrollo de técnicas adecuadas para la eliminación de las sustancias peligrosas contenidas en los residuos destinados a la recuperación.

2. Autosuficiencia en la Comunidad y en los Estados miembros. Se refiere a una red integrada y adecuada de instalaciones para la eliminación de residuos, teniendo en cuenta las circunstancias geográficas y la necesidad de instalaciones especializadas para determinados tipos de residuos.
3. Proximidad. Los desechos deben ser eliminados lo más cerca posible de la fuente, por medio de los métodos más adecuados y las tecnologías con el fin de garantizar un nivel elevado de protección de la salud pública y ambiental
4. Responsabilidad del productor. En particular, los fabricantes tienen que estar involucrados en el cierre del ciclo de vida de sus productos, desde la producción y a lo largo de su vida útil, hasta que finalmente se convierten en residuos.

Varios Estados miembros han aplicado ya la legislación sobre residuos y han establecido impuestos más altos para restringir los vertederos y fomentar el desarrollo de prácticas más sostenibles de gestión de residuos. En Inglaterra, los impuestos de 2 libras por tonelada de lodos primarios, se establecieron en 2002. Estos valores se incrementaron hasta el 2004, llegando a 15 libras por tonelada (Kay, 2002). Los impuestos se incrementaron anualmente por lo menos 3 libras por tonelada para alcanzar la tasa de 35 libras por tonelada (Monte *et al.*, 2009).

## 2.3 GENERALIDADES DE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas son una familia de aluminosilicatos cristalinos, de origen natural y sintético. La primera zeolita natural fue en 1756 por Cronstedt, un mineralogista sueco, quien le dio ese nombre de origen griego “roca que hierve”. Sin embargo, fue hasta 1948 que R. Barrer reportó la primera síntesis de un análogo de zeolita natural (Guerra, 2001). Actualmente se conocen alrededor de 50 zeolitas naturales y más de 150 tipos clasificados por tres letras asignados por la IZA (*International Zeolite Association*). De esta clasificación se pueden desprender miles de estructuras zeolíticas. Algunas ya han sido sintetizadas y otras tan sólo han sido generadas por modelación matemática (Copo, 2010).

### 2.3.1 Definición y estructura

Las zeolitas presentan una estructura cristalina formada por la combinación tridimensional de tetraedros. Consisten en un armazón de tetraedros de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  conectado el uno al otro en las esquinas por medio de átomos de oxígeno (Figura 2.5) (Olguín, 2010). Al unirse un tetraedro

con otros se forman redes tridimensionales en las que iones y moléculas pequeñas pueden entrar y salir de la red formada. De esta manera iones y moléculas son separados de acuerdo a su tamaño molecular. Por lo anterior las zeolitas son conocidos como mallas o tamices moleculares (Guerra, 2001).

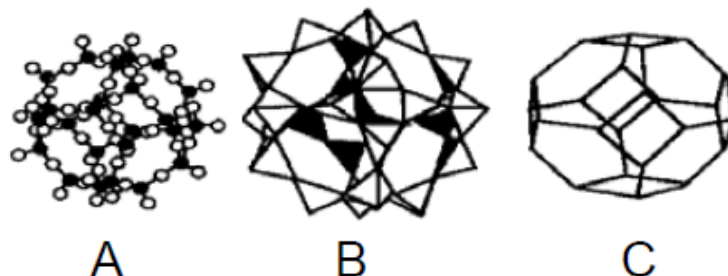
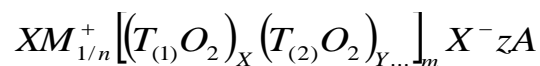


Figura 2.6 Estructura típica de las zeolitas. A. Atómica, B. Tetraédrica y C. Cristalina

La fórmula química de la celda unitaria de una zeolita se escribe como:



Donde

M: catión de valencia n ( $X > 0$ )

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

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

La suma ( $x + y$ ) indica el número total de tetraedros (sitios T). La relación  $y/x$  (relación Si/Al) es un factor con el cual se determinan las propiedades fisicoquímicas de estos sólidos. De acuerdo con la regla empírica denominada regla de Lowestein, dos átomos de Al coordinados tetraédricamente no pueden ocupar posiciones adyacentes en una red cristalina. En consecuencia, la mínima relación Si/Al sería aquella que corresponde a una situación en la que se alteran perfectamente los átomos de Aluminio con los de Silicio dando como resultado una estructura de relación Si/Al = 1 (Díaz, 2002). Los cationes (M) se alojan en el interior de los canales y cavidades de la estructura y compensan la carga negativa introducida por las especies  $Al^{3+}$ , y pueden ser monovalentes ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $H^+$ ), divalentes ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ), o trivalentes ( $La^{3+}$ ). En la Figura 2.7 se observa un sencillo esquema de la estructura de una zeolita (Peral, 2009).

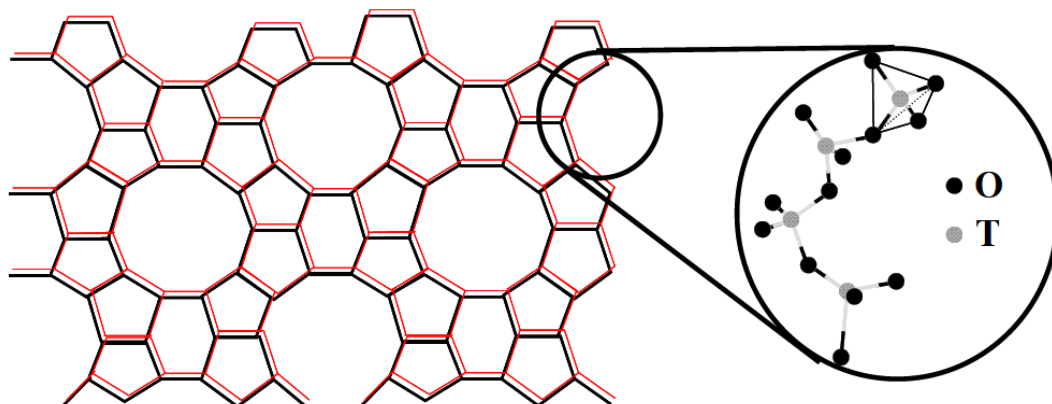


Figura 2.7 Esquema de la estructura de una zeolita.

### 2.3.2 Clasificación

Las zeolitas se encuentran libremente en la naturaleza (zeolitas naturales) o prepararse mediante diversos procedimientos en el laboratorio (zeolitas sintéticas). Se conocen al menos 46 zeolitas naturales (Tabla 2.4), las más importantes comercialmente son la clinoptilolita, chabacita, faujasita y mordenita.

Tabla 2.4 Zeolitas naturales

Mordenita	Erionita	Warikita	Maxxita	Chabazita
Analcima	Clinoptilolita	Epistilbita	Estilbita	Dachiardita
Filipsita	Ferrierita	Garronita	Laumontita	Merlinoita
Cancrinita	Gismondina	Thomsonita	Mesolita	Escolecita
Natrolita	Bikitalita	Yugawaralita	Brewsterita	Esterelita
Faujasita	Editongita	Harmotona	Herschelita	Levinita
Gmelinita	Heulandita	Ofretita	Kehoeita	Viseita

Tras el desarrollo de zeolitas sintéticas a partir de 1948, este tipo de materiales porosos han alcanzado un papel relevante en catálisis (Rodríguez, 2006) debido a su mayor pureza y a la ausencia de imperfecciones cristalinas (Peral, 2009). Las zeolitas se clasifican en función de: tamaño de poro, estructura cristalina y contenido de silicio. Estas clasificaciones se presentan a continuación.



### 2.3.2.1 Tamaño de poro

Esta clasificación de las zeolitas es la más común debido a que el tamaño de poro determina su posible aplicación industrial (Díaz, 2002). El tamaño de poro está determinado por el número de átomos T que forman el anillo que define la apertura del canal. De acuerdo a esta apertura de canal las zeolitas pueden clasificarse en: zeolitas de poro extragrande, de poro mediano y de poro pequeño (Tabla 2.5, Figura 2.8) (Díaz, 2002; Peral, 2009).

Tabla 2.5 Clasificación de las zeolitas por tamaño de poro

Tamaño de poro	Átomos de O en la apertura	Diámetro de poro (Å)	Ejemplos
Extragrande	14	$\varnothing > 9$	AIPO4-8, VPI-5, MCM9
Grande	12	$6 < \varnothing < 9$	Y, B, $\Omega$ , Mordenita
Mediano	10	$5 < \varnothing < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Pequeño	8	$3 < \varnothing < 5$	Erionita, A, SAPO-34

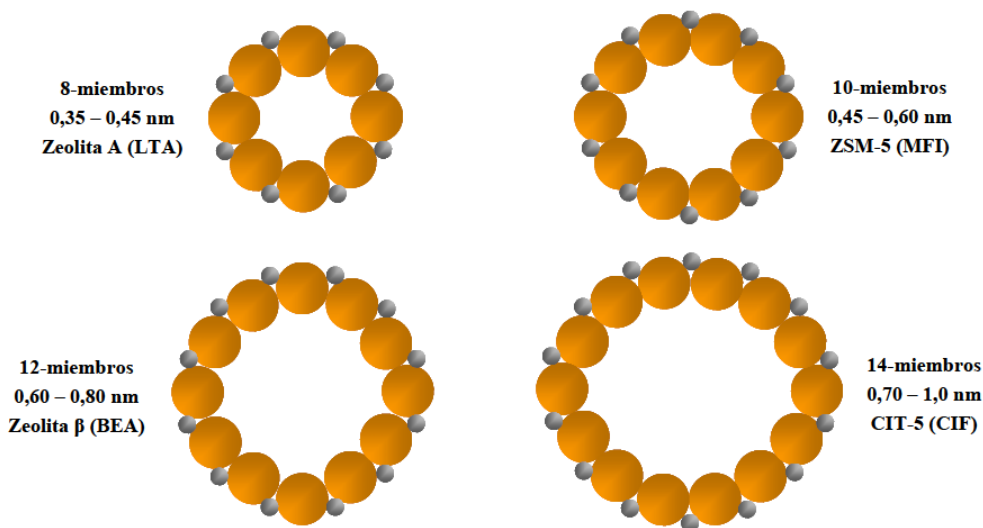


Figura 2.8 Clasificación de las zeolitas en función de su tamaño de poro (LTA, MFI, BEA y CIF corresponden al código asignado por la Asociación Internacional de Zeolitas)

### 2.3.2.2 Estructura

Basado en estudios cristalográficos, Meier (1968) propuso una clasificación estructural de las zeolitas que implica la existencia de ocho unidades secundarias de construcción originadas por la unión de

tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  (Tabla 2.6). Esta combinación de elementos estructurales durante el proceso de cristalización conducirá a formar la estructura final de la zeolita (Díaz, 2002).

**Tabla 2.6 Clasificación estructural de las zeolitas según Meier, (1968)**

	<b>ZEOLITA</b>	<b>TO4</b>	<b>Si/Al</b>	<b>ZEOLITA</b>	<b>TO4</b>	<b>Si/Al</b>	<b>ZEOLITA</b>	<b>TO4</b>	<b>Si/Al</b>
<b>GRUPO</b>	<b>C4, Filipsita</b>			<b>C5 - T1, Mordenita</b>			<b>C6 - C6, Faujasita</b>		
	Li-ABW	8		Bikitaita	9		Linde	24	
	Filipsita	16		Deschiardita	24		Rho	46	
	Harmotonma	16		Epistilbita	24		ZK5	96	1 - 3
	Gismondita	16		Ferrierita	36	4 - 7	Faujasita	192	
	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							
<b>GRUPO</b>	<b>C4-C4, Analcita</b>			<b>C6, Chabazita</b>			<b>C4-C4-T1, Heulandita</b>		
	Analcita	48		Sodalita	12		Brewsterita	16	
	Leucita	48	1 - 3	Cancrinita	12		Heulandita	36	2.5 - 5
	Wairakita	48		Ofertita	18		Stilbita	72	
	Pollucita	48		Losod	24	2.5 - 4	Stellerita	72	
	A	192		Gmelinita	36		Barretita	72	
				Liotita	36				
				Chabazita	36				
				Mazzita	36				
				Erionita	36				
				Aghanita	48				
				Levynita	54				
<b>GRUPO</b>	<b>C4-T1, Natrolita</b>			<b>Grupo C8, Laumontita</b>					
	Edingtonita	10					Laumontita	24	1 - 2
	Gonnardita	20							
	Thomsonita	40	1 - 2						
	Natrolita	40							
	Scolecita	40							
	Mesolita	120							

Como consecuencia del hallazgo de nuevas estructuras zeolíticas, se ha ampliado el número de unidades secundarias de construcción. En la Figura 2.9A se presentan las diferentes SBU encontradas en las zeolitas (Breck, 1974).

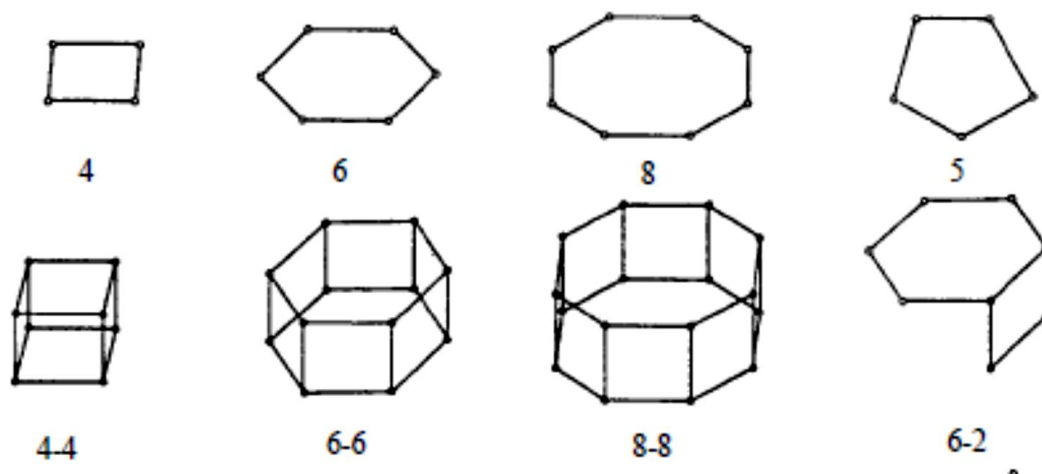


Figura 2.9A Unidades secundarias de construcción

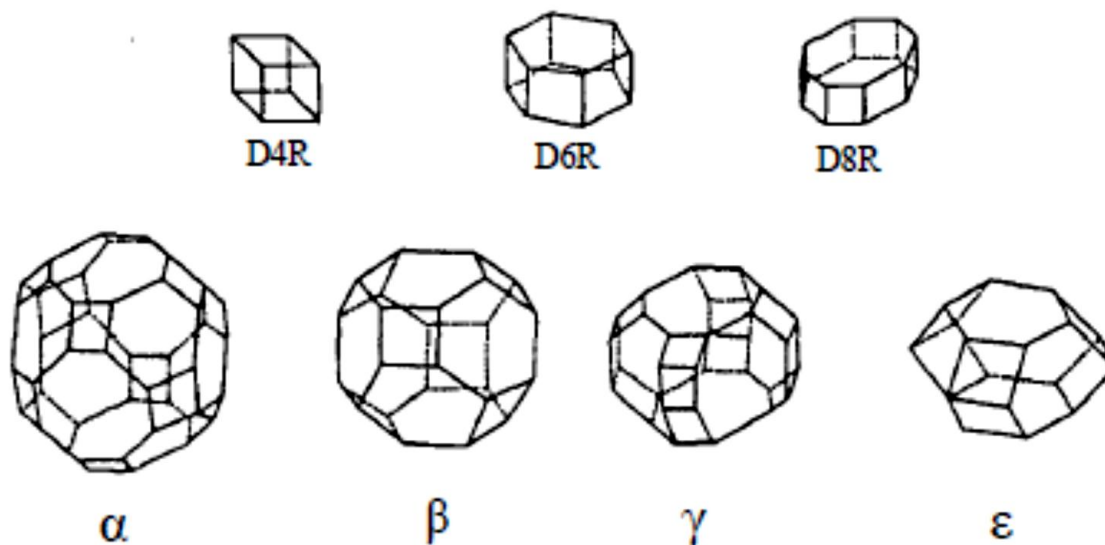


Figura 2.10B Unidades secundarias de construcción

Poliedros presentes en estructuras zeolíticas  $\alpha$  (26-edro Tipo I) o cubo octaedro truncado;  $\beta$  (14-edro Tipo I) u octaedro truncado;  $\gamma$  (18-edro);  $\epsilon$  (11-edro); D4R o doble anillo de 4 miembros; D6R o doble anillo de 6 miembros (prisma hexagonal); D8R o doble anillo de 8 miembros

Estas unidades, que pueden presentar hasta 16 átomos de T, se derivan asumiendo que la estructura total de la zeolita se obtiene a partir de un solo tipo de SBU. De igual manera, la estructura de una zeolita puede describirse empleando unidades poliédricas (Figura 2.9B). Según Breck (1974), la segunda clasificación es de acuerdo a la unidad estructural secundaria, la cual establece siete grupos, mostrados en la Tabla 2.7.

**Tabla 2.7 Clasificación estructural de las zeolitas según Breck (1974).**

<b>GRUPO 1</b> <b>(U.S.E. S4R/4/)</b>	<b>GRUPO 2</b> <b>(U.S.E. SS6R/6/)</b>	<b>GRUPO 3</b> <b>(U.S.E. D4r/4-4/)</b>	<b>GRUPO 4</b> <b>(U.S.E. S6R/6-6)</b>	<b>GRUPO 5</b> <b>(U.S.E./4-1/)</b>	<b>GRUPO 6</b> <b>(U.S.E./5-1)</b>	<b>GRUPO 7</b> <b>(U.S.E./4-4-1)</b>
Analcima	Erionita	Zeolita A	Faujasita	Natrolita	Mordenita	Heulandita
Harmoton	Thomsonita	ZK-4	Estilbita	Solecita	Dakiardita	Clinoptilonita
Philipsita	Offretita		Brewsterita	Mezolita	Ferrierita	
Gismondina	Zeolita T		Zeolita X	Gonnardita	Epistilbita	
Zeolita P	Levinita		Zeolita Y	Edintonita	Bikiatita	
Paulingita	Zeolita Omega		Chabacita			
Laumontita	Hidroxisodalita		Gmelinita			
Yugawaralita	Losod		Zeolita L			

De acuerdo a la IZA actualmente se conocen más de 180 estructuras zeolíticas sintéticas, que se clasifican mediante un código de tres letras, siendo las más importantes, por sus aplicaciones comerciales, las zeolitas A (estructura LTA), Y (FAU), X (FAU), ZSM-5 (MFI) y mordenita sintética (MOR) (Peral, 2009).

### 2.3.2.3 Clasificación en función del contenido de silicio

Las zeolitas también se clasifican según el contenido de silicio en: zeolitas de bajo contenido, de contenido intermedio, de alto contenido y silícicas (sin aluminio). Esta relación tiene gran influencia en las propiedades físicoquímicas como es la basicidad o acidez, propiedades de intercambio iónico, tamaño de poros, entre otros (Tabla 2.8). A mayor cantidad de aluminios en la red de la zeolita, habrá más tetraedros formados por este elemento. Estos tetraedros serán compensados con cationes alcalinos o alcalinotérreos. A mayor número de Al en la zeolita, mayor serán los sitios de intercambio iónico. Algunas zeolitas que tienen una estructura flexible, como la zeolita A, se les modifica su tamaño de poro mediante el intercambio de iones sodio por calcio. Los Si y Al forman los tetraedros que se agrupan para formar las unidades secundarias de

construcción de las zeolitas. Al haber una mayor cantidad de Si, se formarán más tetraedros de Si con lo cual la zeolita se verá favorecida en una mayor relación Si/Al en su estructura. Por otro lado, al haber una cantidad significativa de Al, se formará una mayor cantidad de tetraedros de Al. Estos se incorporarán a la estructura de la zeolita. Sin embargo, por la regla de Loewenstein, no podrá haber una cantidad mayor de Al que Si en la estructura. La máxima cantidad de Al presentes en la estructura zeolítica será tal que permita que la zeolita presente una relación Si/Al= 1 (Weitkamp y Puppe, 1999).

**Tabla 2.8 Clasificación de acuerdo al contenido de silicio**

Contenido de Silicio	Relación Si/Al	Tipo de Zeolita
Bajo	$1.0 < \text{Si/Al} < 2.5$	A y X
Intermedio	$2.5 < \text{Si/Al} < 10.0$	Naturales: Erionita, Chabacita, Mordenita Sintéticas: Y y L
Alto	$10.0 < \text{Si/Al} < \infty$	ZSM-5 ZSM-11
Silícica	Sin aluminio	Silicalita

### 2.3.3 Características

Las características de las zeolitas dependen esencialmente de la estructura y de la composición química de los sólidos. Algunas de las características generales de las zeolitas se muestran en la Tabla 2.9.

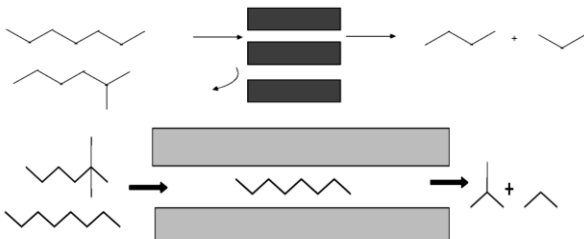
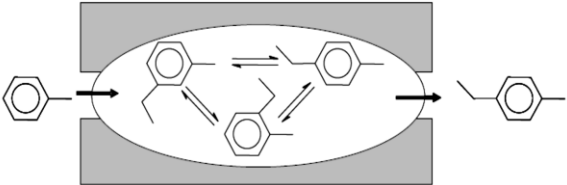
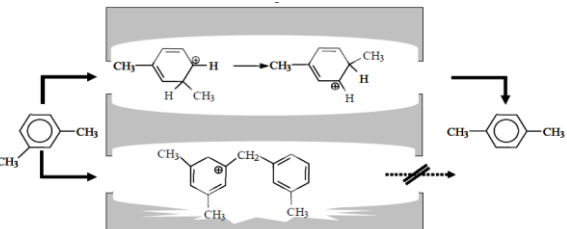
**Tabla 2.9 Características generales de las zeolitas ( , 2010)**

Diámetro de poro	2 a 12 Å
Diámetro de cavidades	6 a 12 Å
Superficie interna	500 - 1000 m <sup>2</sup> /g
Capacidad de intercambio catiónico	0 a 650 meq/100g
Capacidad de adsorción	< 0.35 cm <sup>3</sup> /g
Estabilidad térmica	200 °C hasta más de 1000 °C

### 2.3.3.1 Diámetro de poro

Las zeolitas no poseen una distribución de tamaño de poro, sino que presentan una estructura microporosa de tamaño uniforme. La mayor parte de los centros activos está situada en el interior de los poros zeolíticos, lo que permite a las zeolitas controlar la selectividad de las reacciones que catalizan. Las moléculas reaccionantes están sometidas a limitaciones de tipo estérico debido a la estructura zeolítica, lo que cambia el curso de la reacción y afecta a la distribución de productos. Esta propiedad, por la cual la forma y tamaño de los poros de la zeolita impone restricciones de entrada y salida a las moléculas se denomina selectividad de forma (Peral, 2010). Se destacan tres tipos que a continuación se describen en la Tabla 2.10 (Csicsery, 1984; Chen, 1997)).

Tabla 2.10 Descripción de los diferentes tipos de selectividad en zeolitas

Selectividad	Descripción
<b>De reactivos</b> 	<p>Las moléculas con pequeño tamaño reaccionan preferencial y selectivamente, mientras que moléculas con un tamaño superior a la del poro, o una orientación desfavorable, sólo pueden reaccionar sobre la superficie externa.</p> <p>Este tipo de selectividad es la que más se asemeja al <i>tamizado molecular</i>.</p>
<b>De productos</b> 	<p>Sólo los productos con un tamaño lo suficientemente pequeño pueden escapar del sistema de poros, mientras que las especies de mayor tamaño son convertidas y transformadas en moléculas de menor tamaño, o bien reaccionan para formar especies mayores, las cuales producen el bloque de los poros.</p>
<b>A estados de transición</b> 	<p>Ligada a la dificultad o imposibilidad de formación de ciertos estados de transición voluminosos, debido a impedimentos estéricos ocasionados por el limitado espacio en la cercanía de los centros activos.</p>

### 2.3.3.2 Capacidad de intercambio catiónico

Esta es una de las propiedades más importantes de las zeolitas debido a que, por una parte, se pueden llevar a cabo modificaciones en la apertura de poros de las zeolitas, para cambiar sus propiedades superficiales (afinidad por compuestos orgánicos) y por otra parte, confiere a las zeolitas amplias aplicaciones en numerosos campos industriales.

La relación molar Si/Al determina la capacidad total de intercambio teórica (meq/g) en una zeolita y se determina conociendo el número de átomos de aluminio en la celda unidad ( $N^{Al}$ ) según la ecuación 2.1:

$$C = \frac{\left( \frac{N^{Al}}{N_{AV}} \right)}{\rho V_c} \dots\dots\dots ec.(2.1)$$

En donde:

$N_{AV}$  = es el número de Avogadro

$\rho$  = es la densidad de la zeolita

$V_c$  = es el volumen de la celda unitaria

$\rho V_c$  = es la masa de la celda unidad

La relación se basa en el hecho de que  $\frac{N^{Al}}{N_{AV}}$  es el número total de equivalentes de cationes intercambiables por celda unidad (Olgún, 2010).

Esta es una de las características esenciales de las zeolitas. El intercambio catiónico se puede efectuar de varios modos:

- Intercambio en contacto con una solución salina acuosa (intercambio hidrotermal) o con un solvente no acuoso
- Intercambio en contacto con una sal fundida. Por ejemplo, una zeolita A, originalmente con Ca, se pone en contacto con nitratos de litio, potasio o rubidio fundidos a 350 °C
- Intercambio en contacto con un compuesto gaseoso. Por ejemplo, una zeolita faujasita Y, originalmente en su forma sódica, se pone en contacto con HCl anhidro o NH<sub>3</sub> a 20 °C

El valor de la capacidad de intercambio de iones en una zeolita depende de:

- La naturaleza de las especies catiónicas, es decir, del tipo de catión, de su carga, etc.
- La temperatura
- La concentración de las especies catiónicas en solución
- Las especies aniónicas asociadas al catión en solución
- El solvente. La mayor parte de los intercambios se lleva a cabo en solución acuosa

#### **2.3.4 Aplicaciones**

Las propiedades de las zeolitas les confieren un amplio uso en una gran variedad de sectores: industria química, industria alimentaria, energía, medio ambiente, construcción, medicina, entre otras. En la Tabla 2.11 se resumen algunas de las aplicaciones industriales de las zeolitas (Díaz, 2002; Okulik, 2002; Peral, 2009).



**Tabla 2.11 Aplicaciones industriales de las zeolitas** (Díaz, 2002; Okulik, 2002; Peral, 2009)

<b>Adsorción</b>	
Purificación	Remoción de azufre del gas natural
	Purificación de gases industriales (adsorción de CO <sub>2</sub> y agua)
	Anticontaminantes ambientales:
	Adsorción de NO <sub>x</sub> y SO <sub>x</sub> provenientes de la combustión de gasolinas
	Eliminación de compuestos orgánicos de residuos industriales y aguas superficiales
Separación	Parafinas lineales de ramificadas
	Xilenos
	Olefinas
Soporte de plaguicidas	
<b>Intercambio Iónico</b>	
Ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Ca <sup>2+</sup> y Mg <sup>2+</sup> )	
Eliminación de iones NH <sup>4+</sup> de aguas servidas	
Eliminación de metales pesados de aguas residuales industriales	
Soporte de fertilizantes y drogas medicinales	
Soporte de microbicidas de amplio espectro (Ag y Zn)	
Almacenamiento de desechos radioactivos (Cs y Sr)	
<b>Catalizadores y Soportes de Catalizadores</b>	
Craqueo catalítico	
Hidrocraqueo	
Hidroisomerización	
Transformación de metanol en gasolina	
Alquilación	
Isomerización de aromáticos C8	
Polimerización	
Química inorgánica	
<b>Otras aplicaciones</b>	
Formulación de detergentes, elaboración de cemento, filtración, agricultura, horticultura, alimentación	

#### 2.3.4.1 Adsorción

La elevada porosidad, el efecto de tamiz molecular y la alta selectividad, hace que las zeolitas presenten un buen desempeño como adsorbentes, tanto en la fase gaseosa como en la líquida. Las principales aplicaciones se centran en procesos de separación de componentes y purificación de corrientes, y son las zeolitas sintéticas A y X, así como la mordenita, chabacita y clinoptilolita (Sircar y Myers, 2003).

#### 2.3.4.2 Intercambio iónico

Esta capacidad está directamente relacionada con el contenido de Al presente en la red zeolítica y a la presencia de cationes que compensan la carga negativa introducida por los átomos de aluminio. Estos cationes presentan un carácter móvil en los canales y cavidades zeolíticas debido a la presencia de moléculas de agua en su interior. Esto hace que estos cationes sean susceptibles de ser sometidos a procesos de intercambio iónico (Peral, 2009).

#### 2.3.4.3 Catalizadores y soportes de catalizadores

El remplazo en numerosos procesos industriales de los catalizadores convencionales por zeolitas es debido a mejoras en la actividad y en la selectividad. Estas mejoras están relacionadas a una mayor acidez y/o a estructuras cristalinas que, por el tamaño de sus poros y cavidades, ejercen una selectividad geométrica o de forma, tanto hacia los reactivos, como hacia los productos o hacia los estados de transición (Guerra, 2001; Díaz, 2002).

#### 2.3.5 Síntesis

La síntesis de zeolitas tal y como se conoce hoy en día tiene su origen en la obra de Richard Barrer y Robert Milton, a partir de la década de 1940. En los primeros trabajos de síntesis de zeolitas se utilizaron componentes inorgánicos; en 1961 se empezaron a incluir cationes de amonio cuaternario. La introducción de componentes orgánicos tuvo un impacto importante sobre la síntesis de zeolitas como la síntesis de la zeolita beta en 1967, y la zeolita ZSM-5, descubierta en 1972 (Cundy y Cox, 2005).

La técnica hidrotermal ha sido muy popular, suscitando el interés de científicos y tecnólogos de diferentes disciplinas particularmente en los últimos 50 años. La técnica hidrotermal inició al tratar de simular las condiciones existentes en la corteza terrestre para realizar síntesis en el laboratorio. Este tipo de síntesis se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar.

Con el nombre general de síntesis solvotermal se agrupan una serie de técnicas en las que un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es el agua, y de ahí

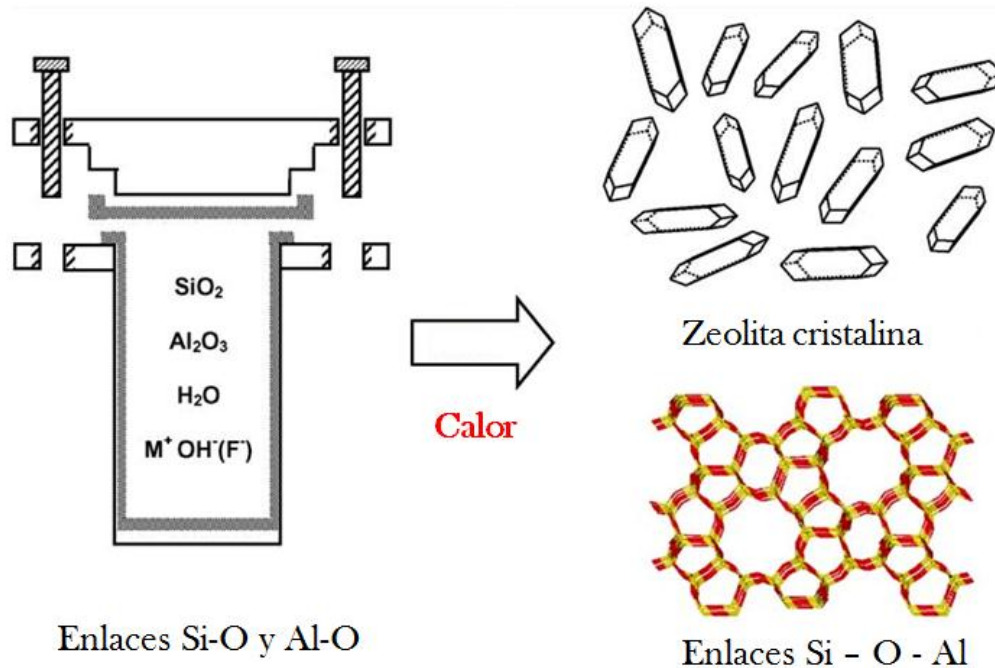
el nombre de “síntesis hidrotermal”; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, por lo que se denomina síntesis solvotermal.

Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores.

La síntesis hidrotermal para zeolitas se describe de la siguiente manera (Cundy y Cox, 2005):

1. Mezcla de reactivos con contenido de sílice y alúmina en un medio básico (pH alto)
2. La mezcla de reacción por lo general se calienta en autoclave sellada (temperaturas de reacción superiores a 100°C)
3. Durante algún tiempo después de elevar la temperatura de síntesis, los reactivos permanecen en estado amorfo
4. Después del periodo de inducción, es posible detectar zeolita cristalina
5. Gradualmente, todos los materiales amorfos son remplazados por una masa de zeolita cristalina, la cual es recuperada por filtración, lavado y secado.

Lo anterior se ilustra en la Figura 2.10. Los elementos (Si, Al) que constituyen la estructura microporosa se agregan en forma de óxidos, los cuales por lo general contienen enlaces de silicio-oxígeno y aluminio-oxígeno. Durante la reacción hidrotermal en presencia de un agente mineralizante se forman los enlaces de Si - O - Al (Cundy y Cox, 2005).


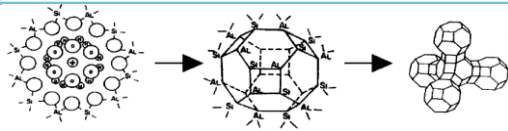
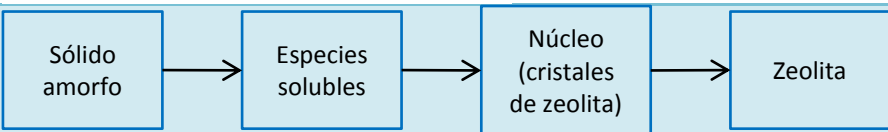
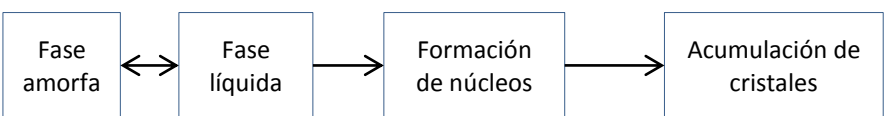
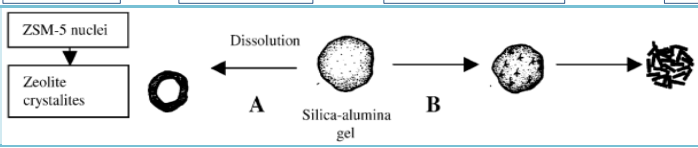

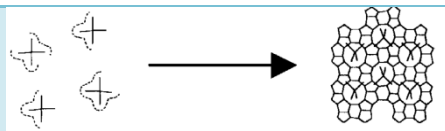
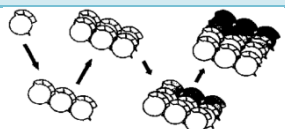


**Figura 2.11 Síntesis hidrotermal de zeolitas (Cundy y Cox, 2005)**

Existe gran variedad de trabajos en los que se informan los diversos mecanismos acerca de la síntesis de zeolitas. Cundy y Cox (2005), citan a Fahlke (1987), quién observó, para la zeolita Y, una precipitación primaria inmediata de un gel rico en sílice, seguido de su disolución lenta y la precipitación de un gel secundario que presentó una relación molar similar de Si/Al al de la zeolita. Posteriormente, a la fase amorfa secundaria se presenta la nucleación y crecimiento de cristales de zeolita. El sólido amorfo está en equilibrio con las especies en solución (óxidos de silicio, aluminio e hidróxido de sodio). Este equilibrio inicial se mantiene mientras los cristales del producto se forman en solución supersaturada. Posteriormente, se presenta la formación de núcleos, estos son pequeños cristales que a su vez sirven de base para que se formen los cristales grandes de zeolita. Estos núcleos, crecen durante el período de cristalización. Como en los geles supersaturados se forma un gran número de núcleos cristalinos, el producto final consiste en un polvo finamente dividido en pequeños cristales usualmente de sólo unas cuantas micras.

La transformación de un gel amorfo acuoso (aluminosilicatos) en un producto de zeolita cristalino, se describe en la Tabla 2.12, donde se establecen las principales propuestas de mecanismo de síntesis.

Tabla 2.12 Resumen de las principales propuestas de mecanismos de síntesis de zeolita

Referencia	Sistema de estudio	Principales características del mecanismo	Esquema
Barrer (1959)	Distintas fases con cantidad baja de sílice	Condensación de la polimerización de aniones	
Flanigen and Breck (1960)	Na-A, Na-X	Acoplamiento de poliedros, crecimiento de cristal principalmente en la fase sólida.	
Kerr (1966)	Na-A	Crecimiento de cristales en la solución	
Zhdanov (1970)	Na-A, Na-X	Solución S-L en equilibrio, núcleos de reacciones de condensación, crecimiento de cristales en solución.	
Derouane, <i>et al.</i> (1981)	Na, TPA-ZSM-5	Síntesis "A", transporte de ión de la fase líquida. Síntesis "B" transformación de fase de hidrogel sólida	
Chang y Bell (1991)	Na, TPA-Si-ZSM-5E	Unidades embrionarias de caltrato TPA-silicato, ordenado en los núcleos a través de la mediación con OH	
Burkett y Davis (1995)	Na, TPA-Si-ZSM-5P	Compuestos pre organizados inorgánicos-orgánicos, nucleación a través de la agregación capa por capa de crecimiento de cristal.	
Grupo Leuven (2002)	TPA-Si-ZSM-5	Crecimiento de cristales por agregación	

### 2.3.5.1 Parámetros de influencia

Los parámetros más importantes en los procesos de síntesis se describen a continuación:

**Tabla 2.13 Parámetros de influencia en la síntesis de zeolitas**

Parámetro	Observaciones
Composición química de la materia prima	El contenido de metales alcalinos y la relación molar Si/Al condicionan el tipo de zeolita obtenida
Composición de la solución activante	Las zeolitas son estables a valores de pH altos y se sintetizan por la adición de soluciones de hidróxidos tales como de Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> y Sr <sup>2+</sup>
La relación másica líquido/sólido	Influye en el rendimiento de la reacción y en el tipo de zeolita formada
Agitación	La velocidad de agitación influye en el tipo de zeolita formada, así como la distribución de tamaño de grano y la velocidad de reacción
Temperatura	La mayoría de las zeolitas se sintetizan a temperaturas menores de 150 °C

Respecto a la influencia de la solución del activante, en algunos casos se utilizan cloruros, carbonatos, silicatos y aluminatos, que resultan eficientes en la síntesis de zeolitas como la sodalita y cancrinita. Sin embargo los mecanismos relacionados con el proceso no están aún del todo determinados (Mauricio, 2010).

La relación másica sólido/líquido de los experimentos de síntesis de zeolitas informados se sitúa entre 2 y 50 (Querol *et al.*, 1995). Este factor es de gran importancia desde el punto de vista económico debido al elevado consumo de agua, secado de la materia prima y tratamiento de las soluciones para su reutilización ocasionan gastos adicionales.

La solubilidad de los reactivos se favorece por el incremento de la temperatura. Los estudios realizados sobre la síntesis de zeolitas están en intervalos de temperatura entre 20 - 150 °C y tiempos de activación de tan sólo 30 minutos para la obtención de zeolitas, por medio del uso de microondas. En comparación con los métodos convencionales es necesario utilizar días para lograr la síntesis de zeolitas.

## 2.4 ZEOLITA ZSM-5

La zeolita ZSM-5 es un sólido de poro mediano (de 0.5 a 0.6 nm de diámetro), los cuales tienen propiedades poco comunes y una gran estabilidad térmica. Pertenecen a la familia *pentasil*, las

cuales se caracterizan por tener un alto contenido de Si (Si/Al comprendida entre 15 e infinito) (Guerra, 2001). Estas zeolitas tienen 96 tetraedros por celda unitaria y la unión de cinco tetraedros forman entonces la unidad de construcción  $T_8O_{16}$ . Forman cadenas que se combinan y generan láminas que se unen entre sí Díaz, (2002), dando como resultado la estructura característica de este tipo de zeolitas (Figura 2.11).

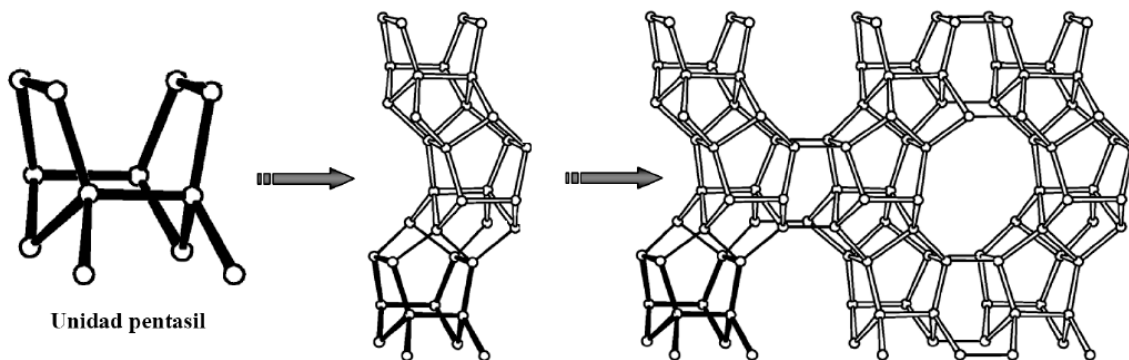


Figura 2.12 Unidad pentasil y formación de cadenas de ZSM-5

#### 2.4.1 Estructura y selectividad

La combinación de láminas se produce de tal manera que existe una relación de inversión por centro de simetría entre todas las láminas vecinas. La estructura resultante es tridimensional, de simetría ortorrómbica, y presenta dos sistemas de canales elípticos que se entrecruzan: uno rectilíneo y otro sinusoidal. En este caso, los cationes y moléculas ingresarían a través de estructuras formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno de diámetro cercano a 0.6 nm (Figura 2.12). El espacio libre en la intersección de los canales es de  $9\text{\AA}$  y el total vacío resultante ocupa alrededor de 33% del volumen del cristal.

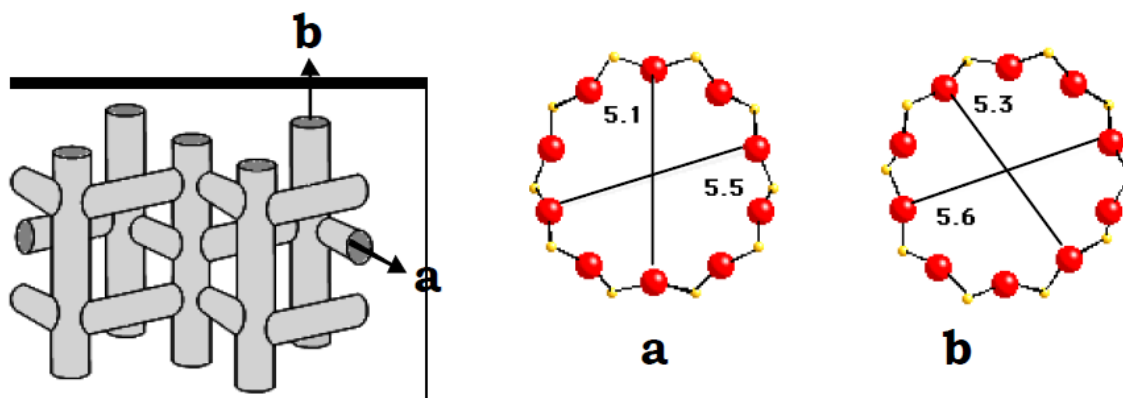


Figura 2.13 Sistema de canales en la zeolita ZSM-5.

Los cationes de compensación presentes en éstos sólidos son móviles y se pueden intercambiar por otros (mono o trivalentes).

La selectividad de forma de la ZSM-5 combina dos tipos de efectos; el primero relacionado con restricciones estéricas en los sitios activos y el segundo debido a la presencia de caminos disfuncionales preferenciales debido a los canales de zigzag característico de esta zeolita (Díaz, 2002).

#### 2.4.2 Carácter ácido de la zeolita ZSM-5

En general, la acidez de una zeolita está relacionada con los átomos de aluminio presentes en su red cristalina. Sin embargo, no todos los centros ácidos de la zeolita poseen igual actividad, y por tanto, no todos son capaces de catalizar una reacción química dada. Solamente aquéllos que posean una fuerza suficiente para ello. La fuerza de un centro ácido asociado a un átomo de aluminio de la red depende de un átomo de hidrógeno y, por tanto, su acidez, aumentan cuanto menor es el número de átomos que se encuentran en sus proximidades, es decir, cuanto mayor es la relación molar Si/Al de la zeolita.

El coeficiente de efectividad de una zeolita ( $\alpha$ ) se define como una medida del grado de interacción entre los átomos de aluminio de la red, de forma que se la relación molar Si/Al es suficientemente



elevada. Si este parámetro se aproxima a la unidad, se puede considerar que todos los centros ácidos tienen la misma fuerza para catalizar una reacción.

En el caso de la zeolita ZSM-5, y a diferencia de otros tipos de zeolita, la cantidad de átomos de aluminio es muy baja y se puede modificar en varios órdenes de magnitud simplemente por variación de las condiciones de síntesis sin necesidad de recurrir a técnicas de desaluminización. El tratamiento de la zeolita a temperatura elevada provoca una deshidroxilación de una parte de los centros ácidos originándose una estructura con átomos de silicio tricordinados que actúan como centros de Lewis. La estequiometría de la reacción de deshidroxilación y la menor acidez de los centros generados explican la pérdida de actividad catalítica que suelen experimentar las zeolitas en el transcurso de este proceso (Weitkamp, 1999). Otra diferencia importante entre los dos tipos de centros ácidos mencionados es su disposición espacial, de modo que los centros Brønsted se considera que están situados en la parte exterior de la estructura donde se encuentran los cationes de compensación o iones hidronio, mientras que los centros Lewis se localizan en el interior de la red cristalina (átomos de oxígeno).

### **2.4.3 Síntesis de la ZSM5**

El descubrimiento de la zeolita ZSM-5 data de 1972 (Peral, 2009) y desde entonces se han descrito una amplia variedad de procedimientos de síntesis que conducen a su obtención con tamaño de cristal en el intervalo de los micrómetros. La síntesis suele transcurrir en presencia de sodio y de aditivos orgánicos. Se ha demostrado que se pueden usar hasta 25 especies orgánicas diferentes como agentes directores de la estructura MFI, siendo el hidróxido o el bromuro de tetrapropilamonio (TPAOH o TPABr) los más empleados. Se han utilizado diferentes precursores de silicio (tetraetilortosilicato, silicato sódico, etc.), y de aluminio (nitrato, aluminatos, isopropóxido de aluminio, entre otros). Los hidrogeles formados se cristalizan a presión autógena y a temperaturas superiores a 100 °C (Rodríguez, 2006)

### **2.4.4 Aplicaciones**

El descubrimiento o síntesis de zeolitas con poros de tamaño mediano y grande, ha producido un gran impacto en el mundo científico, industrial y tecnológico, debido a sus propiedades físico -

químicas y catalíticas, debido a la fuerza y la densidad de los sitios ácidos, así como de la selectividad geométrica que la estructura porosa ejerce a los reactivos, productos y estados de transición voluminosos. Esto ha conducido al desarrollo comercial de una gran cantidad de procesos industriales de refinación y petroquímica.

Las características de las zeolitas pentasil como tamaño de poro, su alta resistencia térmica e hidrotérmica y su fuerte acidez generan grandes posibilidades de aplicación, no sólo en la industria petrolera sino también en petroquímica y química fina. La zeolita ZSM-5 es utilizada en catálisis heterogénea, en la producción de gasolina a partir de etanol y craqueo catalítico (Adewuyi *et al.*, 1997). Se han realizado varios estudios en los que se ha utilizado esta zeolita, en la forma Cu/ZSM-5 o Fe/ZSM-5, para la reducción de NO<sub>x</sub> emitidos en los motores de combustión interna. Por otra parte, esta zeolita puede tener la capacidad de adsorber CO<sub>2</sub> cuando se somete a un proceso de intercambio con iones Li, Na, K, Rb y Cs (Katoh, *et al.*, 2000). La importancia industrial de esta zeolita se muestra en la Tabla 2.14, que resume algunos procesos de refinación y petroquímica que tienen su razón de ser en la selectividad de forma de la zeolita ZSM-5

**Tabla 2.14 Procesos industriales basados en la selectividad de forma de la zeolita ZSM-5 (Diaz, 2002)**

Proceso	Tipo de Selectividad	Objetivo	Principal característica
<b>M-Forming</b>	Reactante	Aumento del octanaje de la gasolina de la calidad en las fracciones de combustible	Craqueo selectivo de parafinas lineales y alquilación de aromáticos por fragmentos de craqueo
<b>Isomerización de Xilenos</b>	Restricción de estado de transición y producto	Producción selectiva de p-xileno	Altos rendimientos y largo ciclo de vida
<b>Desproporción de Tolueno</b>	Producto	Fabricación de bencenos y xilenos a partir de tolueno	Eliminación de reacciones colaterales
<b>Metanol a gasolina</b>	Restricción de estado de transición y producto	Conversión de metanol a gasolina de alto octanaje	Síntesis de hidrocarburos restringida al rango de gasolina, incluyendo aromáticos.

# CAPÍTULO III

---

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental se dividió en tres etapas principales: 1) acondicionamiento del lodo, 2) pruebas de síntesis y, 3) caracterización de los productos obtenidos en las pruebas de síntesis. El acondicionamiento de los lodos fue el siguiente: calcinación, lixiviación, filtración y secado. Las pruebas de síntesis fueron de dos tipos: empleando sólo lodo y empleando lodo y vidrio. En esta última se utilizó un diseño experimental para calcular las condiciones para sintetizar zeolita ZSM-5. Finalmente, la caracterización consistió en identificar las zeolitas formadas mediante DRX; se determinó la CIC de los productos mediante una técnica estandarizada; se determinó el área superficial de los productos de síntesis mediante la técnica de fisorción de N<sub>2</sub> y el método BET. Para las dos zeolitas con ZSM5 se les realizó análisis de microscopía electrónica.

### 3.1 MATERIALES Y REACTIVOS

#### 3.1.1 Lodos papeleros

Los lodos utilizados en las pruebas de síntesis de zeolitas se colectaron en las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTARs) de tres empresas: Grupo Papelero Scribe (GPS), Kimberly Clark (KC) y Smurfit-Kappa (SK) en un trabajo previo (Marín, 2011). Los lodos GPS se generan de la fabricación de papel; los lodos de KC se generan de la elaboración de pasta de celulosa elaborada con papel reciclado, los lodos SK se generan de la producción de cartón. La Tabla 3.1 muestra la ubicación de las plantas, así como los productos que fabrican.

Tabla 3. 1 Ubicación y productos de las industrias papeleras

Empresa	Ubicación	Productos
KC	Ecatepec, Edo. de México	Pasta de celulosa, papel reciclado
SK	Ecatepec, Edo. de México	Cartón
GPS	Naucalpan, Edo. de México	Papel sanitario, toallas, Kleenex

Los componentes mayoritarios para la fabricación de estos productos son calcita (CaCO<sub>3</sub>), caolinita (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) y óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), los cuales se utilizan como pigmento blanco (Twede *et al.*, 2005) y celulosa virgen en el caso de GPS y SK.

### 3.1.2 Vidrio

Se utilizó vidrio proveniente de la industria de la construcción, fue triturado y molido; el tamaño de malla fue 200.

La molienda del vidrio se realizó en las instalaciones de los laboratorios de la carrera de Ingeniería Química Metalúrgica, ubicados en el Edificio D de la Facultad de Química. Primeramente se utilizó una trituradora para minerales; después se utilizó un pulverizador marca McCool Pulverizar 6 1/2 F.

### 3.1.3 Reactivos químicos para la síntesis de zeolitas

El lodo utilizado para la síntesis de zeolita fue generado en la elaboración de papel tipo tissue, el cual está elaborado con papel reciclado. Se utilizó glicerol al 99% de pureza, marca J. T. Baker (etapa de polimerización de especies de Si y Al); bromuro de tetrapropilamonio (TPABr) como agente direccionador de la estructura de la zeolita (síntesis de la ZSM-5); hidróxido de sodio (NaOH) al 99% de pureza, marca J. T. Baker (síntesis de la ZSM-5). Se utilizó agua destilada tanto para la síntesis como para los lavados de la zeolita. Además se incorporó vidrio triturado malla 70 (proveniente de la industria de la construcción) para modificar la relación molar Si/Al.

### 3.1.4 Reactivo de Nessler para la cuantificación de amonio

El reactivo de Nessler ( $K_2HgI_4$ ) se utilizó para cuantificar la concentración de amonio residual en las pruebas de capacidad de intercambio iónico realizadas. Este reactivo se compone de una solución acuosa al 5% de yoduro de potasio, una solución de 2.5 % de cloruro de mercurio y otra al 16 % de hidróxido de potasio de la marca Hanna.

## 3.2 **DISEÑO EXPERIMENTAL**

El uso de diseños experimentales en el desarrollo del proceso de síntesis de zeolitas puede dar como resultado mejoras en el mismo proceso de síntesis ya que se pueden reducir la variabilidad del mismo y el tiempo en su desarrollo. Además, se podrán reducir los costos de producción al poder determinar los valores de las variables de operación del proceso de síntesis de zeolitas.

Las pruebas de síntesis de zeolitas, con provenientes de plantas de tratamiento de la industria papelera y vidrio de desperdicio, se realizaron mediante un diseño experimental de tipo factorial  $2^k$  con  $n$  repeticiones del punto central. Este diseño se utilizó para explorar el efecto de los factores experimentales seleccionados sobre la variable de respuesta sin llegar a la optimización. Este diseño permite variar los factores experimentales al mismo tiempo y determinar el efecto significativo de estos sobre la variable o variables de respuesta. También es posible observar la variación de la variable de respuesta y estimar las interacciones entre los factores experimentales.

Además se pueden identificar los factores experimentales de influencia significativa sobre la variable de respuesta (Prat et al., 1998). Este tipo de metodología permite determinar si los niveles y los valores reales de los niveles seleccionados son próximos a un máximo o un mínimo de la variable de la respuesta. Además permite identificar el efecto de las variables experimentales sobre la variable de respuesta. Aunque no se realiza la optimización, este tipo de diseño permite identificar hacia donde debe de continuar la exploración de los factores experimentales.

Las cuatro variables experimentales evaluadas fueron:

$X_1$  = tiempo, h

$X_2$  = Temperatura, °C

$X_3$  = Relación molar Si/Al

$X_4$  = Dosis del agente direccionador de la estructura, TPABr (M)

Los valores de estos factores experimentales se seleccionaron con base en un análisis de la información dada en literatura sobre la síntesis de zeolita ZSM-5 a partir de diversos residuos.

El número de experimentos se calculó con la siguiente ecuación (Biles y Swain, 1980):

$$N = 2^k + n_c$$

Donde:

$N$  = número de experimentos a realizar

$k$  = número de variables

$n_c$  = número de réplicas del experimento en el punto central

Para cuatro variables y cinco réplicas en el punto central, el número total de experimentos es:

$$N = 2^4 + 5 = 21$$

Se seleccionó un diseño experimental tipo  $2^k$ , ya que permite realizar una exploración de la variable de respuesta, como función de las variables experimentales seleccionadas. Además, se decidió realizar cinco repeticiones en el punto central para poder tener los grados suficientes de libertad para realizar la estimación de los efectos debido al error experimental. En la Tabla 3.2 se muestran los valores de los niveles que se establecieron de los factores experimentales.

**Tabla 3. 2 Valores centrales y extremos en el diseño experimental desarrollado para la síntesis de zeolitas.**

Factores de diseño	Valor bajo -1	Valor medio 0	Valor alto 1
Tiempo (horas)	72	108	144
Temperatura (°C)	100	135	170
Relación molar Si/Al	25	62.5	100
TPABr (M) en la reacción	0.25	0.5	0.75

Con el empleo los valores de la Tabla 3.2 y el programa estadístico *Statgraphics Centurión XV.I*, se elaboró la matriz de experimentos con los valores codificados y reales de cada combinación de niveles (Tabla 3.3).

**Tabla 3. 3 Matriz de experimentos de las pruebas de síntesis de zeolitas.**

Exp.	Valores Codificados				Valores Reales			
	tiempo	Temperatura	Si/Al	TPAOH	Tiempo, h	Temperatura, °C	Si/Al, mol/mol	TPAOH, M
1	0	0	0	0	108	135	62.5	0.5
2	-1	-1	-1	1	72	100	25	0.75
3	-1	1	1	-1	72	170	100	0.25
4	1	-1	-1	1	144	100	25	0.75
5	1	1	-1	-1	144	170	25	0.25
6	1	-1	1	1	144	100	100	0.75
7	-1	1	-1	1	72	170	25	0.75
8	1	1	-1	1	144	170	25	0.75
9	1	1	1	1	144	170	100	0.75
10	1	1	1	-1	144	170	100	0.25
11	1	-1	1	-1	144	100	100	0.25
12	1	-1	-1	-1	144	100	25	0.25

13	0	0	0	0	108	135	62.5	0.5
14	-1	-1	1	1	72	100	100	0.75
15	-1	-1	-1	-1	72	100	25	0.25
16	0	0	0	0	108	135	62.5	0.5
17	-1	1	1	1	72	170	100	0.75
18	-1	1	-1	-1	72	170	25	0.25
19	0	0	0	0	108	135	62.5	0.5
20	-1	-1	1	-1	72	100	100	0.25
21	0	0	0	0	108	135	62.5	0.5

### 3.3 SISTEMAS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

A continuación se describe la técnica utilizada para la síntesis de zeolitas, así como una descripción breve de las técnicas empleadas, las condiciones de análisis bajo las cuales fueron llevadas a cabo las medidas y los equipos utilizados.

#### 3.3.1 Síntesis de zeolitas

##### 3.3.1.1 Calcínación

Las muestras KC y SK se calcinaron por 3 horas a 550°C en una mufla adaptando el procedimiento propuesto por la NMX-AA-034-SCFI-2001 análisis del agua - determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba. La calcínación se realizó para eliminar la materia orgánica presente y para transformar la caolinita en metacaolinita. Esta última es más reactiva en la reacción de síntesis de zeolitas.

##### 3.3.1.2 Lixiviación ácida

Se colocaron 25 g de muestra calcínada en vasos de precipitado de plástico de 500 mL en un volumen de 250 mL de HCl a una concentración 2M, con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Estas condiciones se utilizaron en un estudio anterior (Marin, 2010). Las condiciones se seleccionaron para eliminar la mayor cantidad de Ca. Las muestras se filtraron en vacío en matraces kitazato, se lavaron con agua y secaron en un horno a 100°C durante 12 horas.

##### 3.3.1.3 Método hidrotermal a presión autógena

Para la síntesis de la zeolita, se pesaron las cantidades de TPAOH, lodo y vidrio de acuerdo a lo establecido en el diseño de experimentos con la finalidad de obtener las relación Si/Al y



concentración de TPABr. En la Tabla 3.4 se muestran las cantidades en gramos de cada uno de los reactivos para alcanzar las relaciones indicadas en el diseño de experimentos.

**Tabla 3. 4 Cantidades utilizadas en el proceso hidrotérmal en la síntesis de zeolitas**

Si/Al mol/mol	Lodo (g)	Vidrio (g)	TPABr	G
25	1	3.507	0.25	3.328
62.5	1	9.645	0.5	6.657
100	1	15.784	0.75	9.985

Se realizaron dos mezclas de reacción. En una se disolvió el TPABr en 50 mL de NaOH 1 M. En una segunda mezcla se agregó el vidrio y el lodo en 50 mL de glicerol. Esta mezcla se colocó en agitación constante a 200 °C durante dos horas. Al finalizar la reacción ambas mezclas se vertieron en reactores de acero inoxidable, para posteriormente cerrarlos y colocarlos en una estufa durante el tiempo y temperaturas indicadas según el diseño de experimentos. Una vez transcurrido el tiempo de síntesis, el reactor se retiró de la estufa y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

#### 3.3.1.4 Acondicionamiento de la muestra

Una vez abierto el reactor, la mezcla se sometió a centrifugación (3500 rpm durante 10 minutos), para separar la fase líquida de la sólida. La fase líquida se desechó y la sólida se lavó tres veces con agua. El sólido se colocó en una cápsula de porcelana y se secó durante 24 h a 100°C. Posteriormente, se calcinó lentamente subiendo la temperatura de la mufla 50°C cada 15 minutos hasta llegar a los 550°C. La muestra se calcinó durante 24 horas. A continuación se procedió a su caracterización. En la Figura 3.1 se muestra el diagrama de flujo del proceso de síntesis.

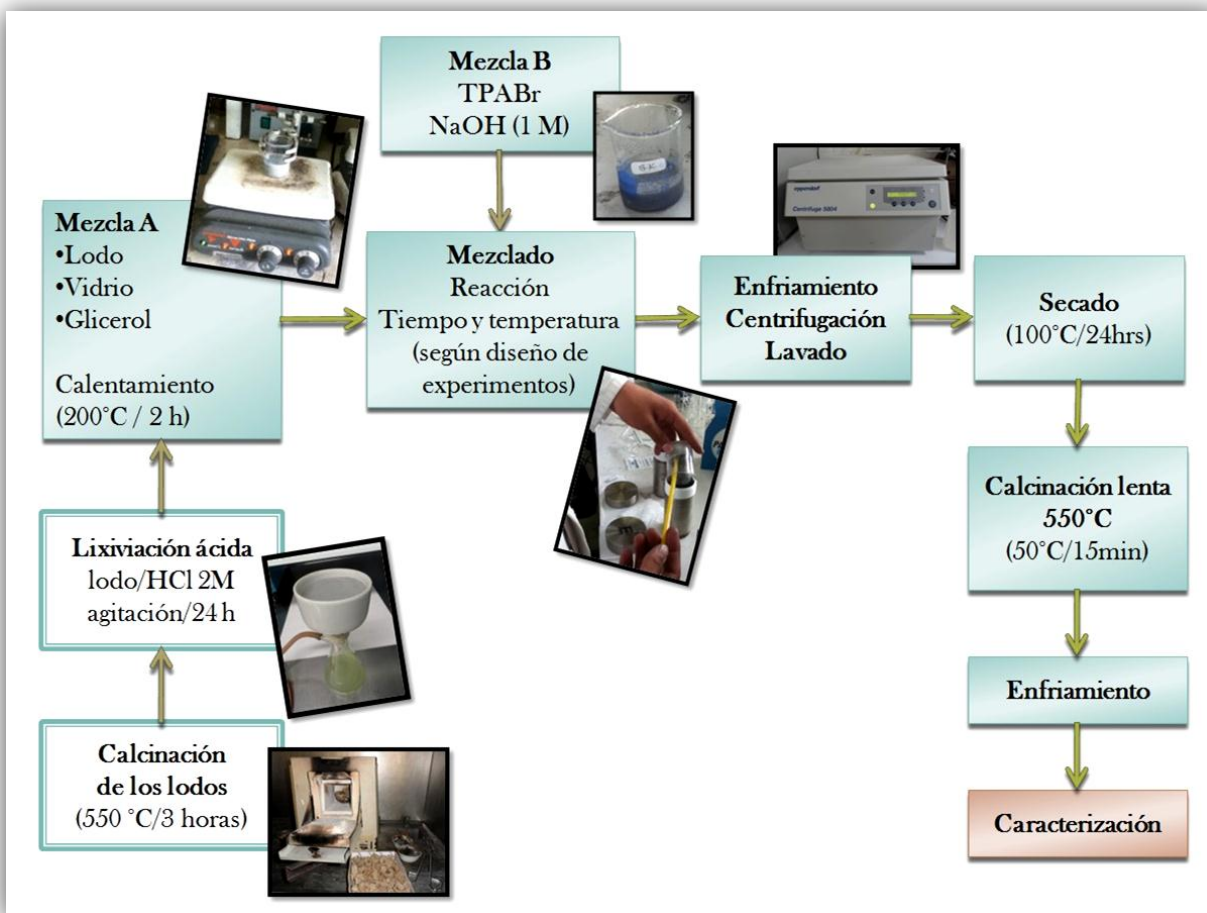


Figura 3. 1 Diagrama de flujo del proceso de síntesis de zeolita

### 3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### 3.4.1 Composición química elemental: Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X es una técnica que permite identificar un gran número de elementos químicos. Logra alcanzar límites de detección de hasta 0.002% (20 ppm). La determinación del contenido de óxidos de las muestras se realizó utilizando un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X SRS3000 en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM. El método utilizado fue el siguiente:

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

Con base en los resultados obtenidos, se cuantificó el contenido de Si, como SiO<sub>2</sub> y de Al, como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta cuantificación permitió estimar la relación molar de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del lodo. De acuerdo a la relación molar se puede determinar el tipo de zeolita a sintetizar. Si no se tiene el valor adecuado, se hacen las modificaciones necesarias para tener valores adecuados para la síntesis.

#### **3.4.2 Identificación de zeolitas formadas: Difracción de Rayos X (DRX)**

El análisis se realizó empleando un difractómetro Bruker D8 Advance de geometría Bragg Brentano, configuración  $\theta$ - $\theta$ , radiación Cu K $\alpha$  y un detector Lynxeye Bruker (de silicio). Las mediciones se realizaron en el intervalo de medición  $2\theta$  10-70°. El límite inferior de detección de la técnica es de 5% en peso para compuestos pesados. La identificación de fases cristalinas se llevó a cabo empleando la base de datos Powder Diffraction File (PDF-2) del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

#### **3.4.3 Morfología de las partículas: Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

La microscopía electrónica de barrido es utilizada como una técnica en el estudio y análisis de la morfología de los materiales así como para realizar análisis químico de los mismos (Cao *et al.*, 2008). Con la microscopía electrónica de barrido es posible observar y analizar superficies, determinar morfología, además de obtener información de relieve, textura, tamaño, forma de grano (Mauricio, 2010). El análisis de la morfología de las partículas de los materiales sintetizados se realizó en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F

#### **3.4.4 Identificación de zeolita ZSM5: Espectroscopia Infrarroja (IR)**

El análisis de espectroscopía de infrarrojo permite obtener, de manera cualitativa, información sobre las características químicas de los materiales sintetizados mediante la identificación de bandas de absorción características. En la Tabla 3.6 se muestran las bandas más significativas de los aluminosilicatos y en la Figura 3.2 un espectro típico de una zeolita ZSM-5.

Tabla 3. 5 Bandas de absorción típicas de aluminosilicatos

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Enlace Asociado
450	Fuerte	T-O-T (deformación angular)
550	Media	Anillos pentasil (vibración)
800	Débil	T-O-T (tensión simétrica interna)
960	Fuerte a débil	Si-OH (vibración)
1000 - 1100	Fuerte	T-O-T (tensión simétrica interna)
1150 - 1230	Fuerte	T-O-T (tensión simétrica externa, anillos pentasil)
1430 - 1475	Media	C - CH <sub>2</sub> y C - CH <sub>3</sub> (deformación)
1640 - 1650	Media a débil	H <sub>2</sub> O (adsorbida)
2800 - 3000	Fuerte	C-H (Tensión)
3550 - 3600	Fuerte	Si-OH (tensión simétrica)

En la figura 3.2 se han señalado los enlaces cuya vibración es responsable de las bandas de absorción que se observan en el espectro de la muestra analizada (Peral, 2009).

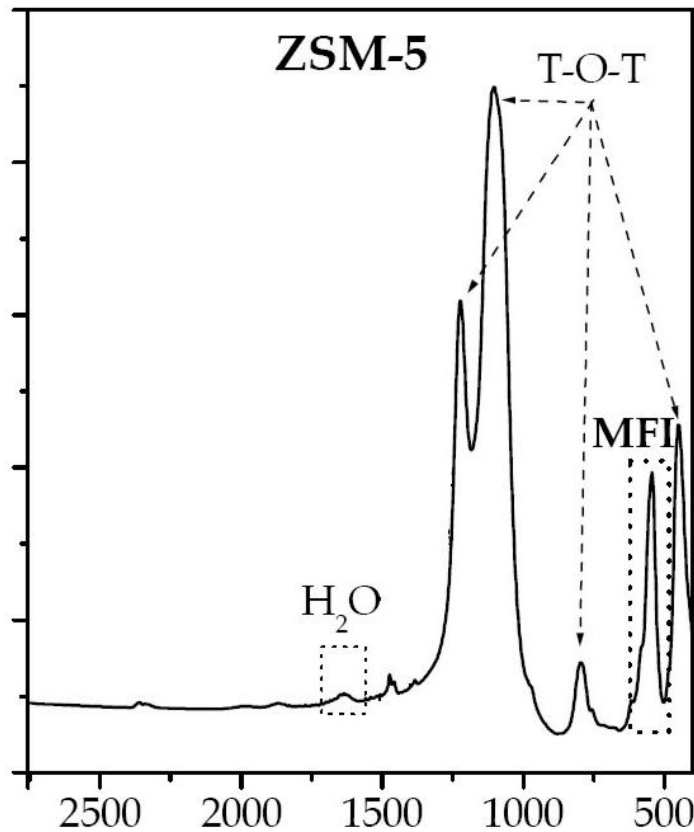


Figura 3. 2 Espectro característico de una zeolita ZSM-5

La obtención de los espectros de infrarrojo se realizó en un espectrofotómetro FTIR Thermo Nicolete Nexus. Las muestras en polvo se prepararon en forma de pastilla. Cada muestra fue mezclada y molida con KBr grado analítico en una relación de 1:100 (p/p). A continuación, la mezcla se comprimió en una pastilladora hasta obtener una pastilla mediante la aplicación de una presión de 1000 kg/cm<sup>2</sup> y de 3000 kg/cm<sup>2</sup> durante uno y dos minutos, respectivamente. Los espectros se capturaron en el intervalo de números de onda de 400 - 4000 cm<sup>-1</sup>, con una resolución de cm<sup>-1</sup> y un número de barrido de 32.

#### 3.4.5 Determinación experimental de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

Para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico se siguió la metodología propuesta por Molina y Poole (2004).

Se pesaron exactamente 0.5 g del material obtenido de la síntesis en tubos para centrifuga, se le agregaron 10 mL de la solución de cloruro de amonio ( $NH_4Cl$ ) 1M, se sometieron a agitación (300 rpm) durante tres horas en un agitador orbital marca Barnstead|Lab-Line  $\epsilon$ -Class. El sólido se filtró y enjuagó con agua destilada (se agregaron 10 mL y se colocaron en el agitador orbital durante 30 minutos). Posteriormente, se puso en contacto durante 3 horas con una solución 1M de NaCl. Al término de esta etapa se separó la fase líquida mediante filtración y se midió el ión  $NH_4^+$  presente en el líquido. A lo largo de todo el proceso se mantuvo el pH de las mezclas en un valor aproximado a 5.5 con la finalidad de evitar la desorción del  $NH_4^+$  en forma de  $NH_3$  a pH > 7 y para evitar la interferencia de los  $H^+$  a pH < 5 (Espejel, 2010). Para ajustar este valor de pH se utilizó una solución de HCl 3M. La cuantificación del ión  $NH_4^+$  se realizó mediante un espectrofotómetro HANNA con el método colorimétrico del reactivo de Nessler a una longitud de onda de 425 nm; para esto se realizó una dilución 1/1000, para ajustar al intervalo de medición del equipo. Se tomó 1 mL de esta dilución, se agregaron 9 mL del reactivo B y 2 gotas del reactivo A, del reactivo de Nessler, para después realizar la medición de amonio en el espectrofotómetro marca Hanna. Los resultados se reportaron en meq/g.

### 3.4.6 Determinación del área superficial de BET (Brunauer-Emmett-Teller) y volumen de poros mediante el Método de adsorción física de nitrógeno

El área superficial de BET y el volumen de poro del material sintetizado se determinó por el método de adsorción física de nitrógeno de BET. La técnica se realizó en un equipo Mini Bel Sorp. Previo a la medición, las muestras fueron desgasificadas con nitrógeno a 200 °C durante 24 horas. La masa de la muestra fue de 0.1 g. Esta técnica permite determinar el área superficial de la muestra. El valor de área superficial es un parámetro importante para catálisis debido a que a mayor área superficial corresponderá a mayores sitios de absorción disponibles. Un área superficial mayor permitirá evaluar su potencial de aplicación como catalizador o soporte de catalizador.

# CAPÍTULO IV

---

## RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados y el análisis de los mismos. Se presentan en primer lugar los resultados de la caracterización fisicoquímica del lodo proveniente de las PTAR's de la industria papelera.

#### 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LODOS

##### 4.1.1 Determinación de la composición química

Los resultados de FRX obtenidos con base en la composición de óxidos mayoritarios de los lodos crudos (KC, SK y GPS) se muestran en la Tabla 4.1.

**Tabla 4. 1 Composición de óxidos mayoritarios de las muestras de lodos por FRX**

Muestra	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%CaO	%TiO <sub>2</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%P <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	%MgO	%Na <sub>2</sub> O	%K <sub>2</sub> O	%MnO	PXC*
<b>KC</b>	21.331	18.515	55.734	1.601	0.537	0.41	1.858	-	0.103	0.247	53.435
<b>GPS</b>	7.53	2.775	85.852	0.04	0.463	0.424	3.149	-	0.03	0.223	86.31
<b>SK</b>	35.47	19.36	16.38	7.2	1.35	0.41	2.45	0.88	0.62	0.04	15.82

Los lodos KC, GPS y SK están compuestos principalmente por CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El lodo SK presenta una mayor concentración de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, seguido del lodo KC. El lodo GPS presenta sobre todo CaO, el cual se debe a la adición de calcita. La presencia de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se debe a que caolinita es agregada como aditivo en la elaboración de papel.

Para los tres tipos distintos de lodos, se encuentran en menor proporción MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>O y MnO, Na<sub>2</sub>O. La cantidad de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en KC y GPS, es significativamente menor que en SK, lo anterior debido a que la empresa donde se obtuvieron estos lodos utiliza un coagulante a base de Fe para el tratamiento de sus aguas residuales. Se sabe que el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podría retardar el proceso de cristalización de zeolitas (Basaldella, 1998). Wajima *et al.*, (2004) informan que el CaO no afecta al desarrollo de zeolitas pero disminuye algunas de sus propiedades tales como la capacidad de intercambio iónico.

El parámetro pérdidas por calcinación (PXC) a 1000° C para GPS es superior a 85%. Esto indica una mayor cantidad de materia orgánica contenida en los lodos, principalmente celulosa. El valor de PXC también está relacionado al desprendimiento de CO<sub>2</sub> en la descomposición de CaCO<sub>3</sub>



originalmente presente en los lodos (Ec. 4.1). SK tiene menor contenido de CaO, por lo que se esperaría una menor cantidad de CO<sub>2</sub> emitido en la calcinación. Por otra parte, el contenido de CaO para KC es alto comparado con SK.



Los materiales seleccionados para sintetizar zeolitas deben tener una relación molar adecuada de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los lodos papeleros de GPS contienen un contenido bajo de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que los hace menos susceptibles para ser utilizados como fuente de Al y Si en la preparación de zeolita. Wajima *et al.*, (2007) realizaron la síntesis de zeolitas con lodos generados en la elaboración de papel los cuales contenían un 24.2% de SiO<sub>2</sub> y un 17.8% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para aumentar la cantidad del primero agregaron diferentes cantidades de silicato de sodio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>).

Bosch y Schifter (2003) demostraron que una relación molar de 3 era adecuada para sintetizar zeolitas tipo X y Y; mientras que You *et al.*, (2007), determinaron que la relación molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del lodo proveniente de una planta potabilizadora fue de 1.4, con esta lograron sintetizar zeolita A. En la Tabla 4.2 se muestra el valor de la relación molar de los lodos calculada a partir de los valores de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La relación molar de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de KC es aproximadamente 2 mientras que para SK es de 3.11. Las muestras GPS a pesar de tener la relación molar más alta, tienen una gran cantidad de CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> además el valor de PXC es alto. Debido a esto no pueden ser utilizados para la síntesis de zeolitas.

Tabla 4. 2 Relación molar de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de las muestras de lodo

Muestra	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
KC	1.96
GPS	4.60
SK	3.11

Los lodos con mayor potencial de ser utilizados en la preparación de zeolitas son KC y SK, de acuerdo a sus características fisicoquímicas debido a que presentan una relación molar adecuada de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Sin embargo, en KC la cantidad de CaO es significativamente alta, por lo que fue necesario realizar una lixiviación Wajima et al., (2004) propusieron eliminar el Ca mediante lixiviación ácida. Con diferentes concentraciones de HCl lograron remover diferentes cantidades de Ca ya que este se solubiliza a pH bajos. En la Tabla 4.3 se muestran los resultados de los óxidos mayoritarios de la muestra de lodos KC después de haber sido calcinados a 550°C y lixiviados con HCl 2M.

**Tabla 4. 3 Composición de óxidos mayoritarios de las muestras de lodos KC lixiviados por FRX**

Muestra	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%CaO	%TiO <sub>2</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%P <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	%MgO	%Na <sub>2</sub> O	%K <sub>2</sub> O	%MnO	PXC*
KCL	57.95	27.50	2.52	7.64	0.76	0.14	2.84	-	0.44	0.17	6.52

Se observa que el contenido de CaO disminuyó significativamente así como el valor de pérdidas por calcinación. A partir de estos datos se calculó el valor de la relación molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> siendo de 3.58. La síntesis de zeolita en el presente trabajo se llevó a cabo con muestra de lodo KC previamente calcinada y lixiviada.

## 4.2 SÍNTESIS DE ZEOLITAS EN MEDIO HIDROTHERMAL A PRESIÓN AUTÓGENA

### 4.2.1 Pruebas de síntesis utilizando TPA<sup>+</sup> y lodo paplero

Las pruebas de síntesis se dividieron en dos etapas. En la primera se realizaron experimentos utilizando solamente el lodo sin modificar su relación molar Si/Al, es decir, sin agregar una fuente externa de Si. En estas primeras pruebas se aplicó la técnica de Pacheco-Malagón *et al.*, (2007), empleando bromuro de tetrapropilamonio (TPA) como agente direccionador de la estructura de la ZSM5. En la Tabla 4.4 se muestran las condiciones de síntesis de las pruebas realizadas.

**Tabla 4. 4 Condiciones de síntesis de zeolita ZSM-5 y lodo SK**

Hidrólisis	Síntesis hidrotermal	Lavado del producto	Calcinado del producto
2 g de lodo acondicionado + 20 mL de glicerol, 200° C; dos horas	Gel obtenido en la primera etapa + 2.6 mL de TPA y 8.6 mL de H <sub>2</sub> O, 140° C, 72 horas.	Centrifugado del producto de síntesis, 5000 rpm durante 15 minutos. Se realizaron 4 lavados.	El sólido obtenido fue calcinado a una temperatura de 550° C durante 24 horas

En la Figura 4.1 se muestra el difractograma correspondiente al producto obtenido utilizando solamente lodos como fuente de Si y Al.

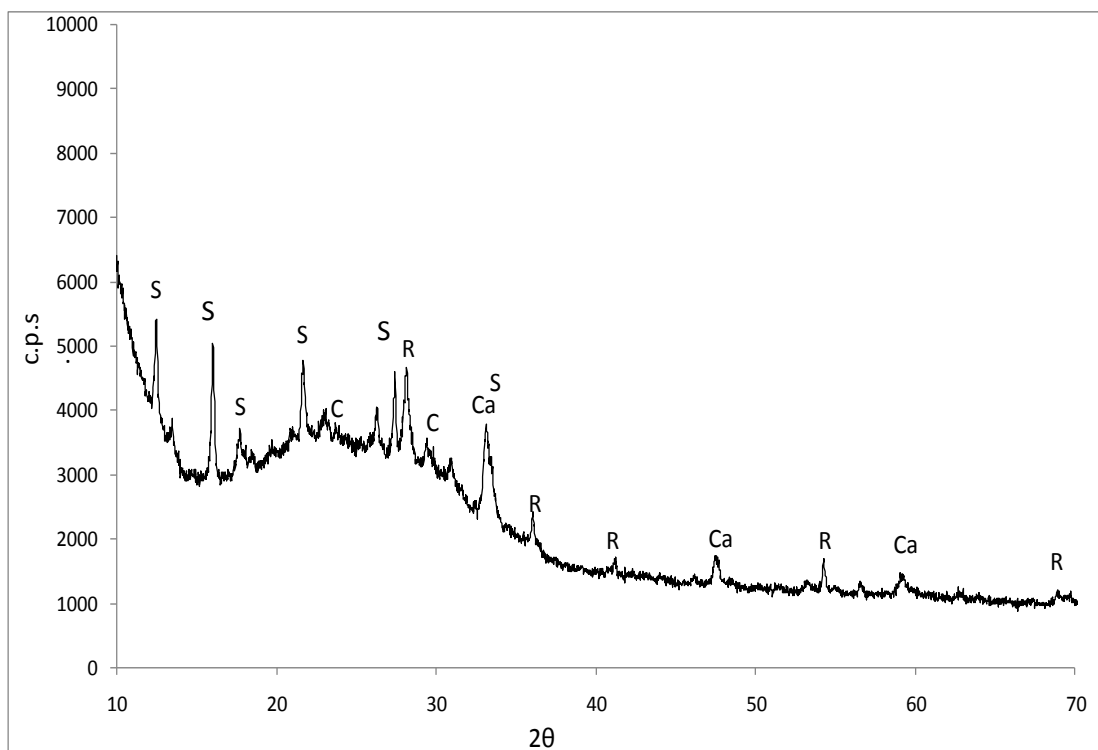


Figura 4. 1 Diffractograma del producto obtenido en la prueba de síntesis de zeolita ZSM-5 con lodo SK. C, calcita ( $\text{CaO}$ ); Ca, Titanato de calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ); R, rutilo ( $\text{TiO}_2$ ); S, silicato hidratado de sodio y aluminio ( $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_2\text{Si}_{3.9}\text{O}_{11.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ).

El difractograma demostró que no se sintetizó zeolita ZSM-5 con lodo bajo las condiciones establecidas en la Tabla 4.4. Se esperarían mejores resultados con tiempos de síntesis mayor a 72 horas. Con esto se promovería el crecimiento de los núcleos. Esto se corroboró con el análisis de espectroscopía de infrarrojo practicado (Figura 4.2).

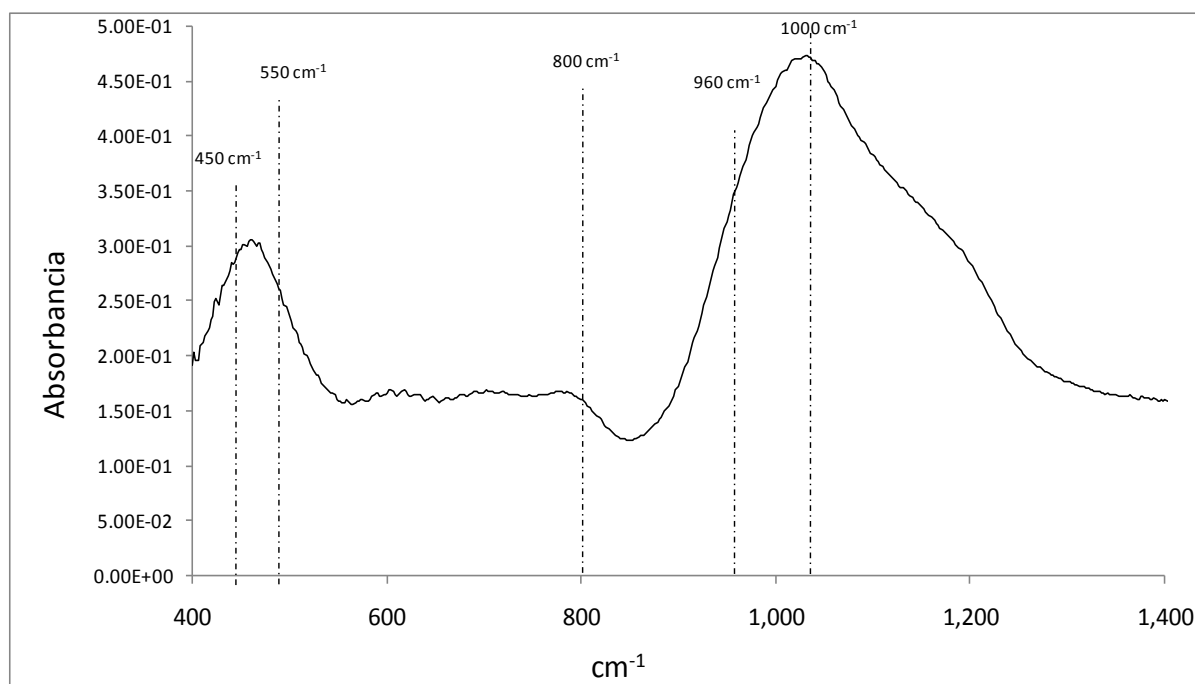


Figura 4. 2 Espectro de infrarrojo de la muestra obtenida bajo las condiciones de síntesis de la Tabla 4.4

Las bandas características de la ZSM-5 se localizan entre 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$ . Entre 400-600  $\text{cm}^{-1}$  se observan las bandas características de los anillos de 5 miembros de la familia MFI (*Mordenite Framework Inverted*) a la cual pertenece la ZSM-5. La banda característica de estas zeolitas está situada a 550  $\text{cm}^{-1}$ . En la Figura 4.2 no se observa esta banda. Existe una banda a 450  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la deformación angular de enlaces T-O-T propia de aluminosilicatos. Otra banda de gran intensidad que se observa en la Figura 4.2 está a situada a 1000  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la tensión simétrica interna de enlaces T-O-T. No se determinó la presencia de ZSM-5. Por tal motivo, se empleó vidrio de desecho de la industria de la construcción, como fuente de Si. A continuación se presentan los resultados obtenidos en las pruebas de síntesis de zeolita ZSM-5 utilizando lodo papelerero y vidrio.

#### 4.2.2 Pruebas de síntesis utilizando TPA<sup>+</sup>, lodo papelerero y vidrio de desecho

Para identificar las fases cristalinas formadas, se realizó el análisis por DRX. En la Tabla 4.5 se presentan los resultados de la identificación. Básicamente fueron identificados rutilo (PDF# 021-1276), anatasa (PDF# 21-1272), cuarzo (PDF# 46-1045), wairakita (PDF# 07-0326), analcima

(PDF# 41-1478) y ZSM-5 (PDF# 42-0023). Además, por presentar un halo en el respectivo difractograma, se identificó fase amorfa. Las dos primeras fases corresponden a dos fases cristalinas de  $\text{TiO}_2$ . Éstas se encuentran inicialmente presentes en el lodo paplero (Figura 4.3). El cuarzo presente en el producto también fue inicialmente identificado en la muestra de lodo. Por otra parte, las fases nuevas que se identificaron en los experimentos de síntesis fueron las zeolitas wairakita, analcima y ZSM-5.

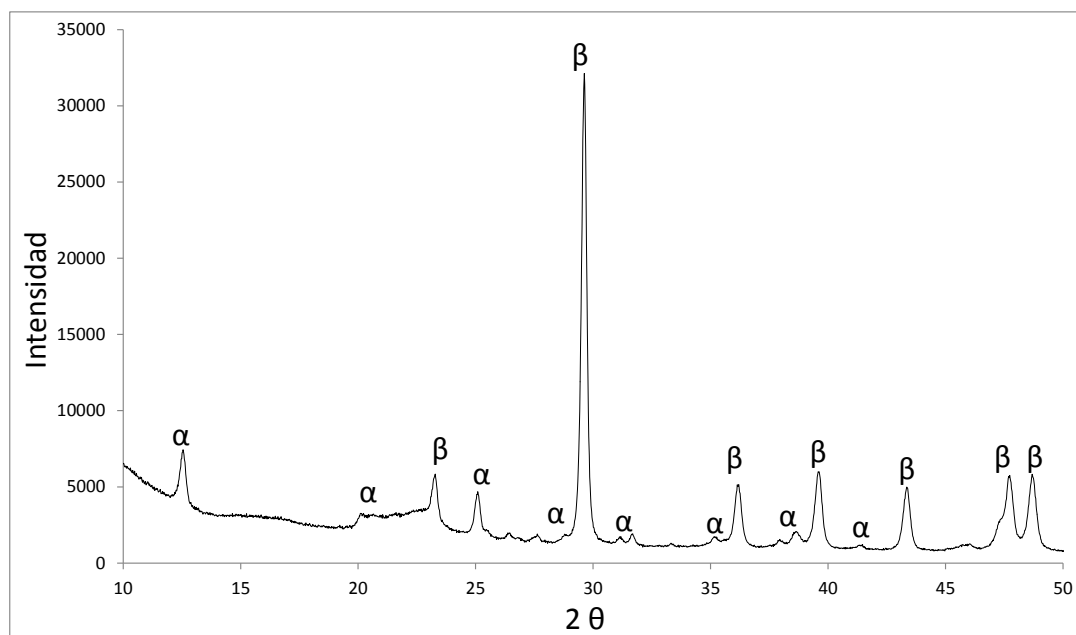


Figura 4. 3 Difractograma del KC  $\alpha$ , caolinita  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ ,  $\beta$ , calcita ( $\text{CaCO}_3$ )

La analcima tiene la fórmula general  $\text{Na}[(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_2]\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 4.4). En la forma hidratada de esta zeolita, los iones  $\text{Na}^+$  se encuentran en coordinación octaédrica desordenada con cuatro oxígenos y dos moléculas de agua. El agua contenida en esta zeolita varía linealmente con el contenido de sílice. Es decir, así como el contenido de Si aumenta, la cantidad de cationes disminuye e incrementa la cantidad del agua (Breck, 1974).

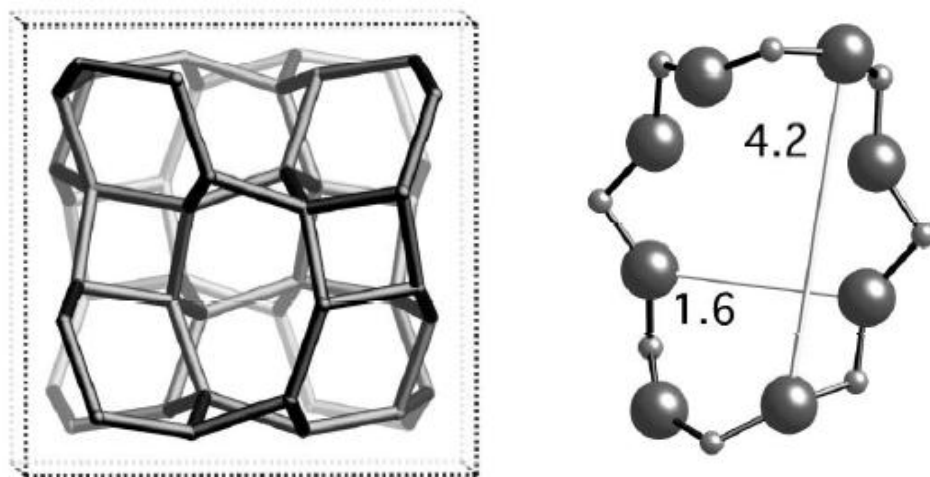


Figura 4. 4 Estructura de la analcima (Baerlocher *et al.*, 2001)

La wairakita es la forma cálcica de la analcima. En la Figura 4.5 se observa el espectro de DRX en donde se identificó wairakita, además de analcima.

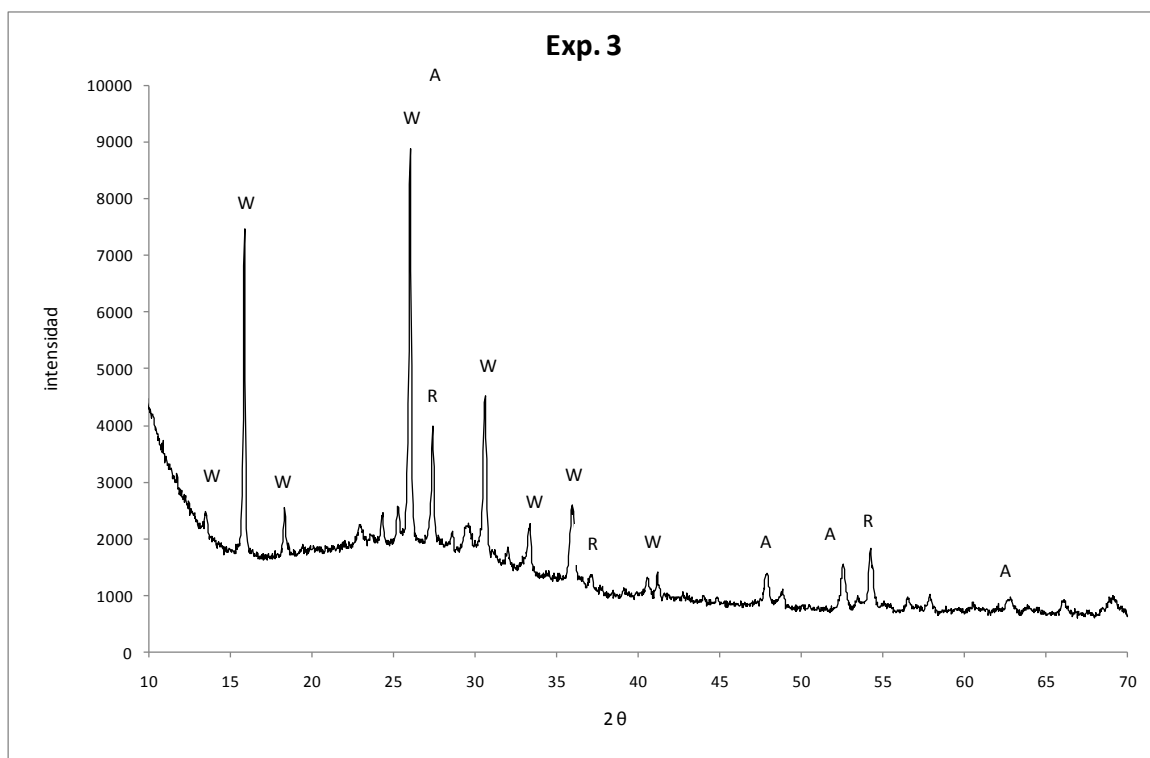


Figura 4. 5 Difractograma de la wairakita identificada en experimento 3.  
A: anatasa; R: rutilo; W: wairakita

Tiene la fórmula general  $CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O$ , es decir, una sola molécula de agua por celda unitaria.

Por lo tanto, no hay interacciones agua-agua. Por esta propiedad esta zeolita se utiliza para estudiar las interacciones existentes entre el agua de la estructura y el de los cationes (Takeuchi *et al.*, 1979).

En las Figuras 4.6 a-b se muestran las estructuras de la analcima y de la wairakita.

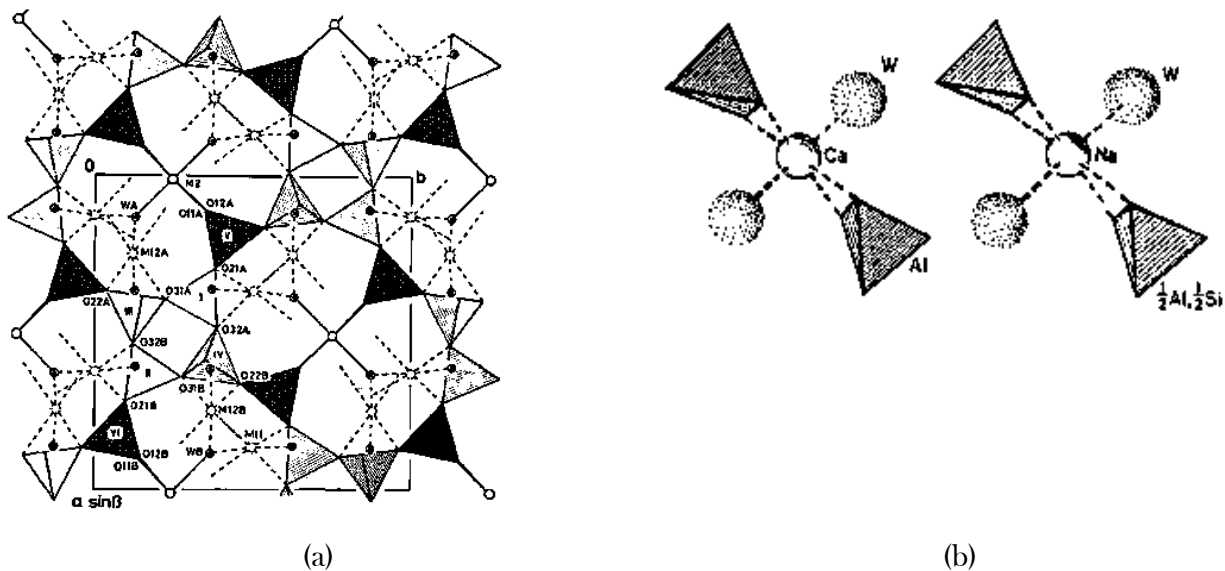


Figura 4. 6 Estructura de la wairakita (Takeuchi *et al.*, 1979)

Tabla 4.5 Fases identificadas en los experimentos de síntesis de ZSM-5 con lodo paplero y vidrio

Exp.	Tiempo, h	Temperatura, °C	Relación Si/Al	TPABr, mL	Fases identificadas	CIC, meq/g	Área superficial m <sup>2</sup> /g	Volumen de poro, cm <sup>3</sup> /g	Volumen de monocapa, cm <sup>3</sup> /g	Diámetro de poro, nm
1	72	100	25	0.25	Rutilo, anatasa, wairakita, amorfo	1.11	16.43	0.0037	3.774	9.03
2	72	100	100	0.25	Rutilo, amorfo	0.28	Nd	Nd	nd	nd
3	72	100	25	0.75	Wairakita, rutilo, anatasa,	1.67	9.09	0.0022	2.088	9.81
4	72	100	100	0.75	Rutilo, amorfo	0.67	8.874	0.0783	2.039	35.08
5	144	100	25	0.25	Rutilo, amorfo, cuarzo	0.83	9.0725	0.0021	2.084	9.33
6	144	100	100	0.25	Rutilo, amorfo, zeolita sin nombre, wairakita	0.83	3.0295	0.0057	0.696	7.54
7	144	100	25	0.75	Analcima, zeolita sin nombre, rutilo, amorfo	0.33	19.945	0.0408	4.582	8.20
8	144	100	100	0.75	Rutilo, amorfo	2.56	Nd	Nd	nd	nd
9	108	135	62.5	0.5	Rutilo, amorfo, cuarzo	0.42	Nd	Nd	nd	nd
10	108	135	62.5	0.5	Analcima, rutilo, amorfo	0.47	Nd	Nd	nd	nd
11	108	135	62.5	0.5	Rutilo, amorfo	0.69	0.76	0.0049	0.173	25.98
12	108	135	62.5	0.5	Wairakita, Analcima, amorfo	0.53	1.0083	0.0024358	0.231	96.63
13	108	135	62.5	0.5	Wairakita, rutilo, amorfo	0.83	1.716	0.0274	0.394	63.94
14	72	170	25	0.25	Wairakita, rutilo, amorfo	1.67	1.32	29.6x10-3	3.509	8.92
15	72	170	100	0.25	Wairakita, amorfo	1.39	4.14	0.9519	0.951	5.43
16	72	170	25	0.75	Wairakita, ZSM-5, rutilo, amorfo	2.33	108.48	24.925	24.92	6.62
17	72	170	100	0.75	Rutilo, amorfo	2.06	3.22	0.0077	0.739	9.64
18	144	170	25	0.25	Wairakita, analcima, rutilo, anatasa, amorfo	2.22	4.69	0.1278	1.079	1.08
19	144	170	100	0.25	Analcima, rutilo, amorfo	1.94	16.126	0.127	3.705	31.50
20	144	170	25	0.75	Wairakita, cuarzo, amorfo	2.89	27.089	0.0638	6.223	9.42
21	144	170	100	0.75	ZSM-5, wairakita, amorfo	1.22	134.45	0.1804	30.891	5.36



Respecto a al ZSM-5, está dada su síntesis en medio alcalino con TPA u otros cationes orgánicos. Argauer y Landolt (1972) informaron en una patente la síntesis de ZSM-5 con un gel preparado con Aerosil (sílica fumante), nitrato de aluminio, como fuentes de Si y Al, respectivamente. El gel fue calentado junto con glicerol a 150° C por 3 días. Erdem y Sand (1979) estudiaron la influencia de la relación  $\text{Na}/(\text{Na}+\text{TPA})$  sobre la síntesis de ZSM-5 a 175° C. Cuando esta relación oscila entre 0.7-1, sólo se obtuvo mordenita. Para una relación  $0.4 < r < 0.7$  primero se obtuvo mordenita para posteriormente disolverse y recristalizar como analcima y ZSM-5. Finalmente la analcima se transformó en ZSM-5. Para cantidades bajas de  $\text{Na}^+$  ( $r > 0.3$ ), sólo se obtuvo ZSM-5. Los resultados obtenidos en las pruebas de síntesis permiten establecer que la secuencia de formación de las zeolitas identificadas es analcima y luego ZSM-5, a partir del lodo papelerero calcinado y el vidrio. Esto coincide con lo reportado por Argauer y Landolt (1972). Como se explicó anteriormente, la wairakita es la forma cálcica de la analcima por lo que su formación se explica a partir del hecho de que el lodo contiene una cantidad que resultó significativa para formación de esta zeolita (2.52%, como CaO). A partir de lo anterior se propone la secuencia de formación de la ZSM-5.

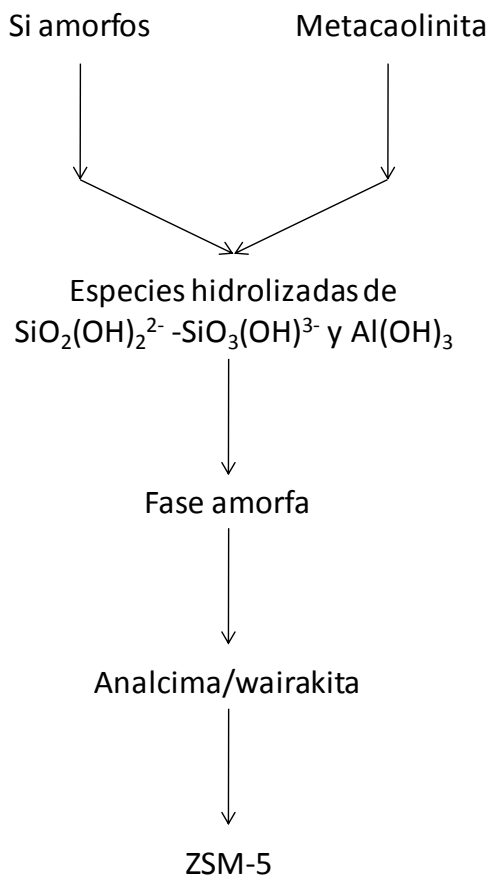


Figura 4. 7 Secuencia propuesta de formación ZSM-5 con lodo papелero calcinado y vidrio.

Para estudiar la influencia de los iones alcalinos presentes en competencia con los iones  $\text{TPA}^+$  no sólo se debe considerar al ion  $\text{Na}^+$ , también al  $\text{Ca}^{2+}$  proveniente del lodo papелero. La cantidad de este último es de 2.52%. Para el caso de  $\text{Na}^+$  y  $\text{TPA}^+$  se debe considerar solamente la cantidad adicionada en la síntesis. De acuerdo al diseño experimental, se utilizó una cantidad fija de Na (NaOH) y tres cantidades de  $\text{TPA}^+$ . A partir de esto, se tiene las siguientes relaciones expresadas en los correspondientes números de moles de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{TPA}^+$  para cada 100 mL de mezcla de reacción.

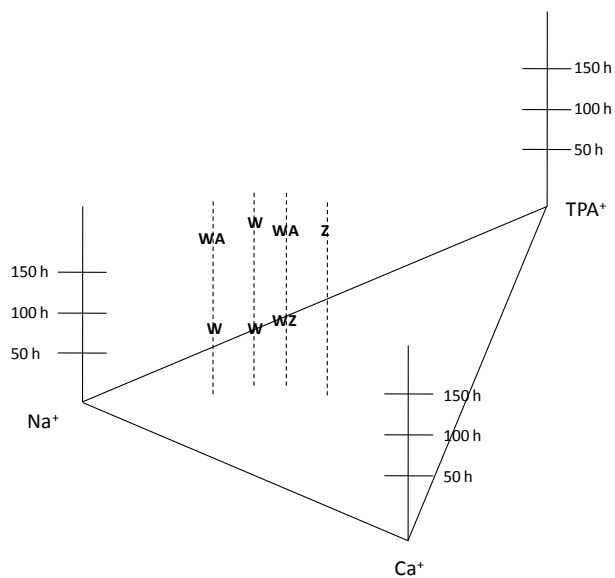


Figura 4. 8 Efecto de la presencia de  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  y  $TPA^+$  sobre la síntesis de zeolitas a 170° C

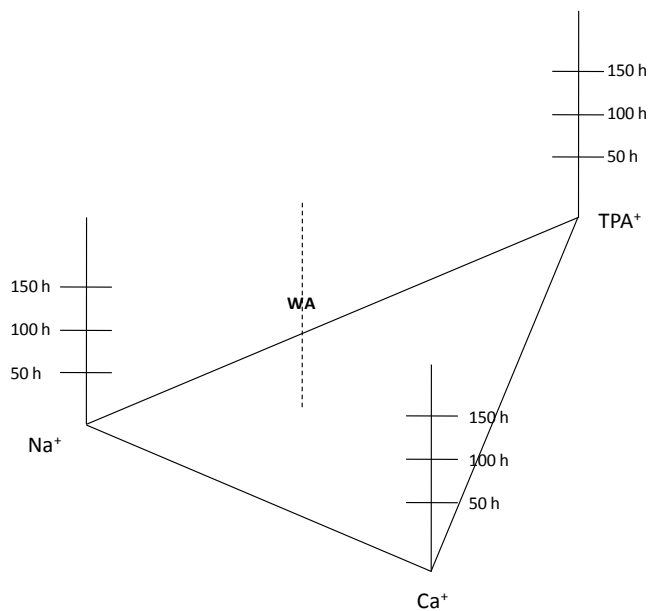
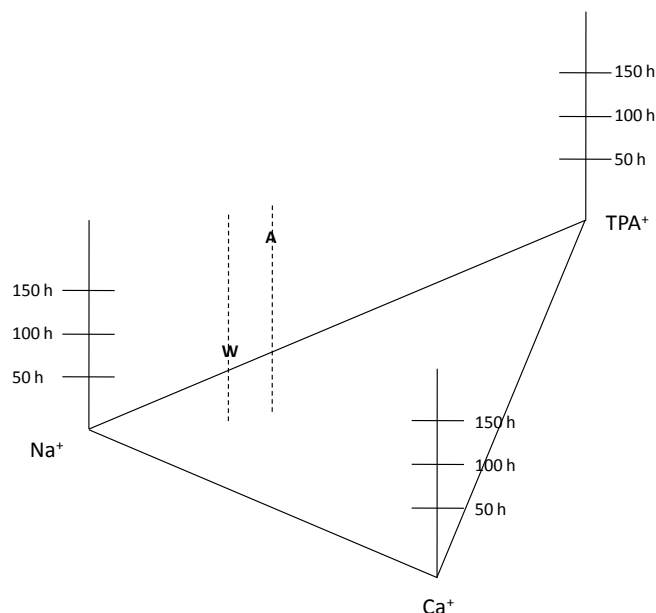


Figura 4. 9 Efecto de la presencia de  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  y  $TPA^+$  sobre la síntesis de zeolitas a 135° C



**Figura 4. 10 Efecto de la presencia de  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  y  $TPA^+$  sobre la síntesis de zeolitas a  $100^\circ C$**

Hubo un mayor número de experimentos en los cuales se identificaron zeolitas cuando la temperatura de síntesis fue de  $170^\circ C$ . En la primera etapa del proceso de síntesis se formaron especies de Si y Al en un gel. Estas especies formaron núcleos y posteriormente cristales de mayor tamaño a la mayor temperatura evaluada.

#### 4.2.3 Caracterización de la ZSM-5

En las siguientes Figuras 4.11 a-d se muestran las micrografías de la ZSM-5 obtenida en el experimento 16 y 21. De acuerdo a Nagy *et al.*, (1989), citado en el trabajo de Bekkum *et al.*, (1991), la formación de la ZSM-5 puede llevarse a cabo mediante dos mecanismos: 1) nucleación entre el gel y la solución y, 2) nucleación llevada cabo solo en el gel.

En el experimento 16 se presentaron los dos mecanismos de cristalización. Las condiciones de síntesis entre el experimento 16 y 21 fueron las mismas, excepto en la relación molar Si/Al. La cantidad para el experimento 16 fue menor (Si/Al = 25) mientras que en el experimento 21 fue mayor (Si/Al = 100).

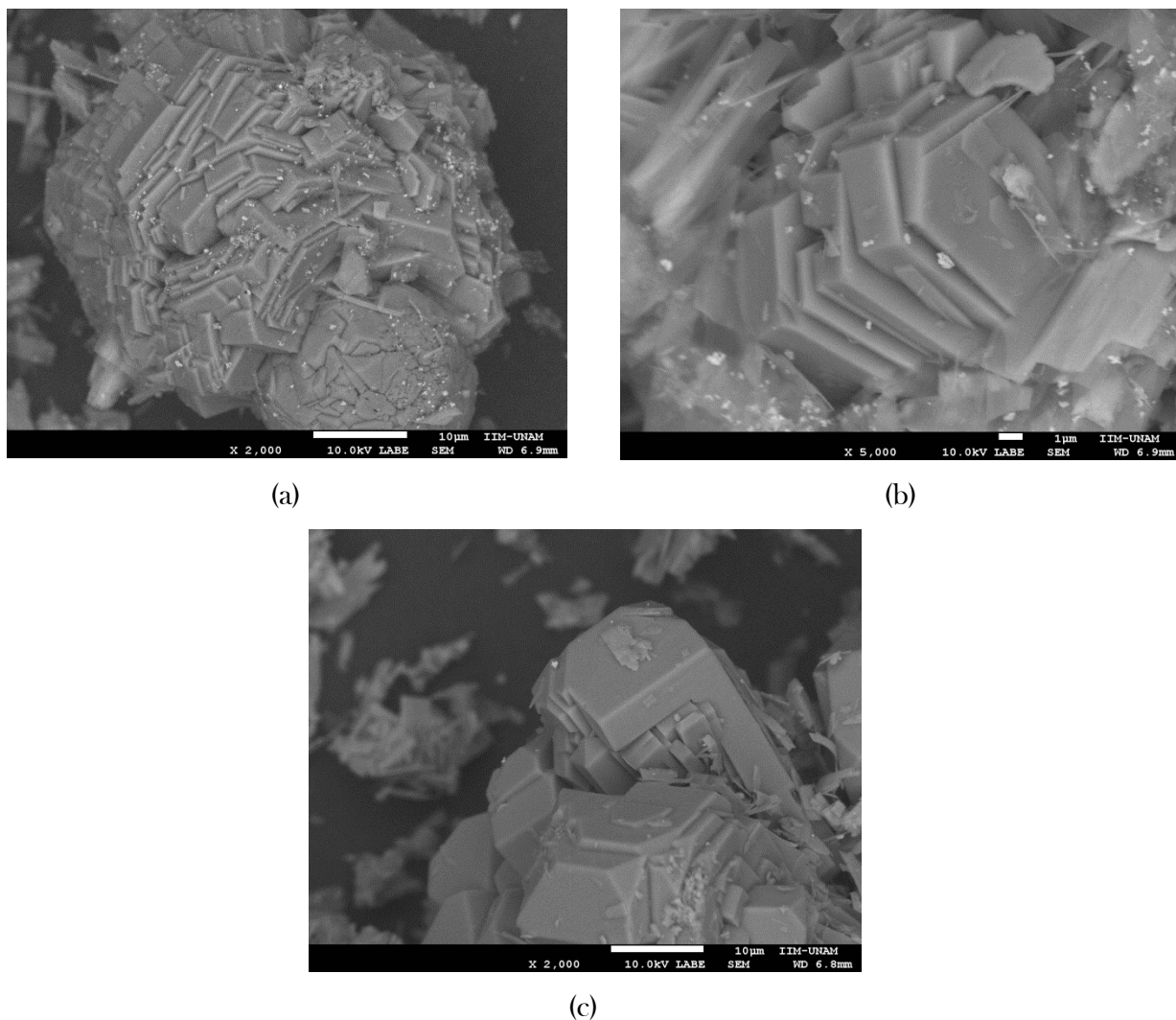


Figura 4. 11 ZSM-5 Sintetizada

a) ZSM-5 sintetizada en experimento 16 mediante cristalización entre el gel y la solución, b) ZSM-5 sintetizada en experimento 16 mediante cristalización en la solución, c) ZSM-5 sintetizada en experimento 21 mediante cristalización en la solución.

Por otra parte, se realizó el micro análisis elemental mediante MEB-EDS a las zeolitas obtenidas en los experimentos 16 y 21. De acuerdo a este análisis la relación molar Si/Al estuvo aproximadamente entre 48.22 y 67.47 para el experimento 16 y entre 21.95 y 26.83 para el 21. De acuerdo a estos experimentos, a mayor cantidad inicial de Si en la síntesis, la cantidad de Si en la zeolita fue menor.

El valor de diámetro de poro de determinado para los experimentos 16 y 21 fue de 6.62 y 5.36 nm, respectivamente. Se puede afirmar que existe la presencia de mesoporosidad. En el trabajo de Pacheco-Malagón *et al.*, (2007) se llevó a cabo la síntesis de ZSM-5 con cenizas de cáscara de arroz y clinoptilolita. Esta última como fuente de Al. El diámetro de poro fue de 0.6 nm. Para el caso de la ZSM-5, su diámetro de poro teórico es de 0.51 x 0.55 nm (Baerlocher *et al.*, 2001) Estos autores hacen el énfasis de que no es del todo una desventaja la presencia de mesoporosidad. En algunas aplicaciones como catálisis con zeolitas, moléculas de mayor tamaño pueden tener acceso a los sitios catalíticos. Las isoterma de adsorción-desorción de las zeolita sintetizada en el experimentos 16 y 21 se muestra en la Figura 4.12 a-b.

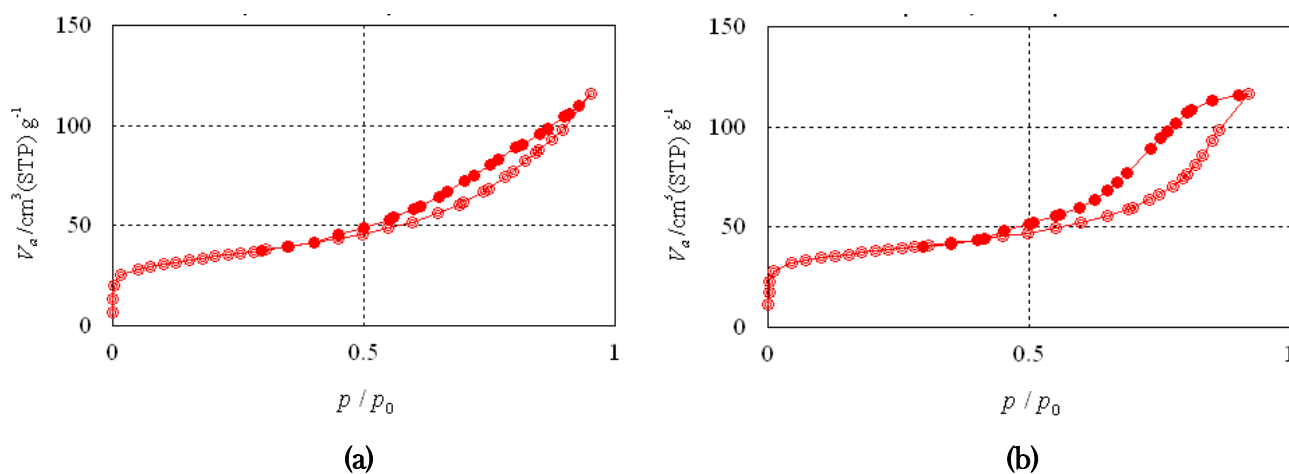


Figura 4. 12 Isotherma de adsorción-desorción física de  $N_2$  para las zeolitas sintetizadas en los experimentos a) 16 y, b) 21.

Las isoterma tienen la forma típica que presenta la curva de adsorción-desorción de un material mesoporoso. A bajas presiones, la isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa  $P/P_0$ . Posteriormente se vuelve convexa para altas presiones. En las figuras 4.13a-b se presentan la distribución del tamaño de poro determinado mediante el método de Barrett, Joyner y Halenda (método BJH).

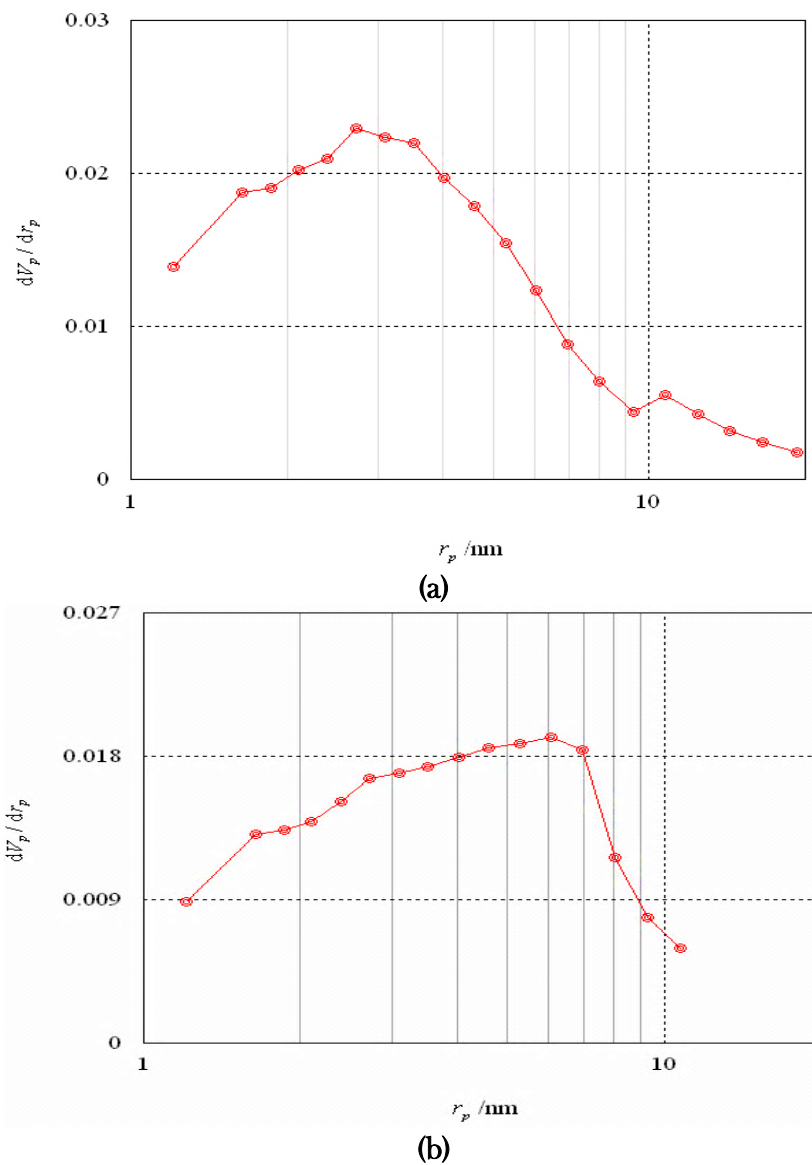


Figura 4. 13 Distribución del tamaño de poro obtenido mediante el método BJH para las zeolitas sintetizadas en los experimentos a) 16 y, b) 21.

Para el caso de la zeolita sintetizada en el experimento 16, se observa mayor volumen de mesoporo, aproximadamente a 3 nm. Sin embargo, para la zeolita obtenida en el experimento 21 el volumen de mesoporo es mayor. Lo anterior se debe probablemente a que en el experimento 16 se llevó a cabo la formación de una mayor cantidad de zeolita y, en el experimento 21, la cantidad sintetizada fue menor, con predominio de material amorfo mesoporoso.

Como ya se mencionó, de los 21 experimentos realizados en la etapa experimental de síntesis en medio hidrotermal a presión autógena, únicamente en 2 de estos se identificó zeolita ZSM-5. En la Figura 4.14 se presentan los DRX correspondientes a los experimentos 16 y 21 donde se identificó la presencia de ZSM-5.

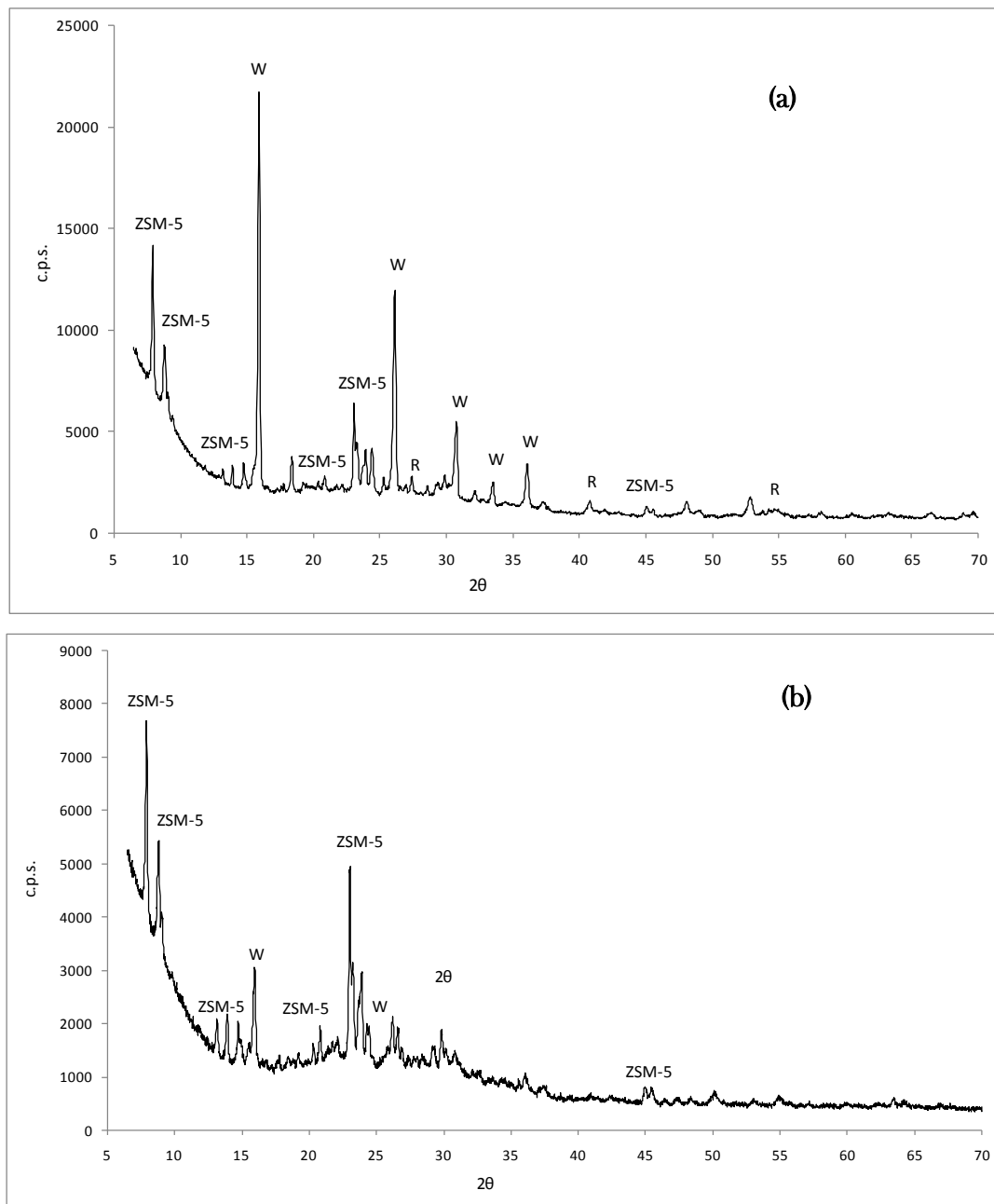


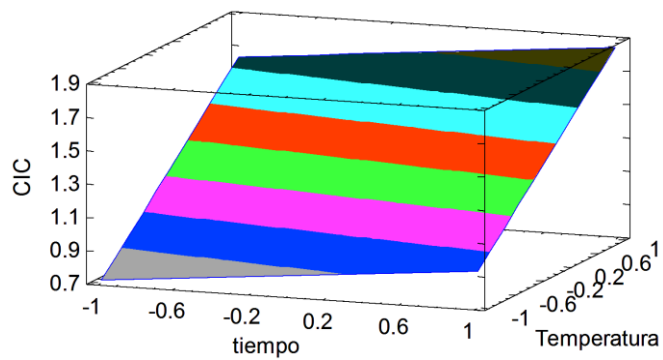
Figura 4. 14 Difractogramas de los experimentos a) 16 y b) 21.  
ZSM-5: zeolita ZSM-5; W: wairakita; R: rutilo.



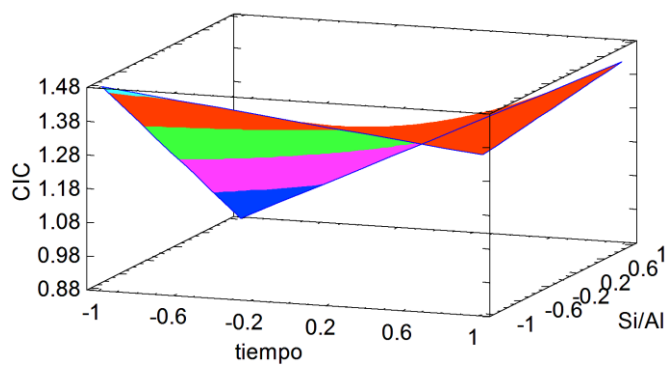
El valor de área superficial obtenido mediante la técnica de adsorción física de nitrógeno para los experimentos 16 y 21, donde se identificó ZSM-5, fue superior respecto a los demás 19 experimentos (Tabla 4.5). Se informa en otros trabajos que esta zeolita presenta un valor de área superficial alto. En algunos trabajos sobre síntesis de zeolita se ha obtenido ZSM-5 con un área superficial de hasta de 500 m<sup>2</sup>/g (Aguado *et al.*, 2004). Valores de 350 m<sup>2</sup>/g se consideran adecuados para catálisis (Walli *et al.*, 2003). En el caso del experimento 21 se obtuvo un valor de área superficial de 134.45 m<sup>2</sup>/g. Para el caso del experimento 16, fue de 108.48 m<sup>2</sup>/g. Esta característica hace útil a la zeolita ZSM-5 sintetizada en este trabajo en la degradación de compuestos tóxicos presentes en agua residual (Martucci *et al.*, 2012); o en la mitigación de gases de efecto invernadero (Sebastián *et al.*, 2007).

En el caso de la mitigación de gases de efecto invernadero, los catalizadores más utilizados son soportados mediante un método de impregnación o intercambio iónico sobre la zeolita. Para el segundo caso es muy importante el valor de capacidad de intercambio iónico que se relaciona con los sitios o tetraedros de Al. Para los experimentos 16 y 21, los valores de CIC fue de 2.33 y 1.22 meq/g, respectivamente. Estos valores son adecuados para fijar o soportar los catalizadores que, en el caso de mitigación de gases de efecto invernadero y tratamiento de aguas, suelen ser Ti, Fe y Cu principalmente.

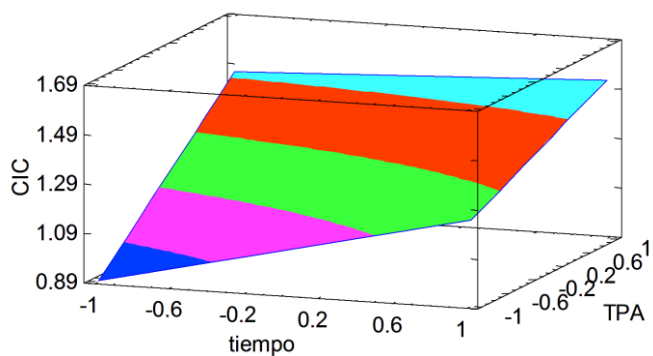
Los factores de respuesta en el diseño experimental fueron el área superficial y la CIC de las zeolitas. En este último caso, se logró determinar el valor de capacidad de intercambio catiónica para todos los experimentos. En el caso del del área superficial, no fue posible determinar este parámetro para todas las muestras debido a que las condiciones de síntesis no permitieron transformar la parte amorfa presente en el lodo. De acuerdo a Roque-Malherbe (2010), la superficie de la sílice amorfa no permite la adhesión de las moléculas de N<sub>2</sub> por lo que la medición experimental del área superficial no se realizó adecuadamente. A continuación se presentan la superficie de respuesta de la CIC considerando los cuatro factores experimentales (Figura 4.15 a - f).



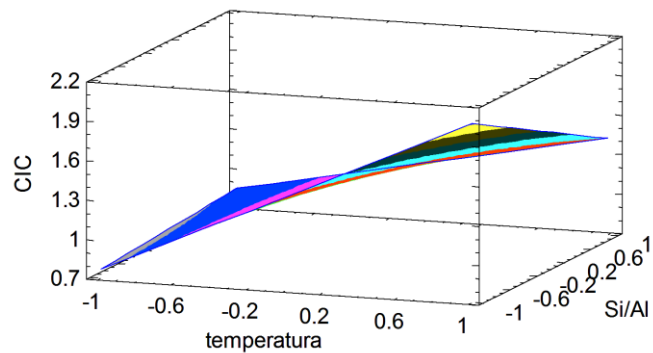
(a)



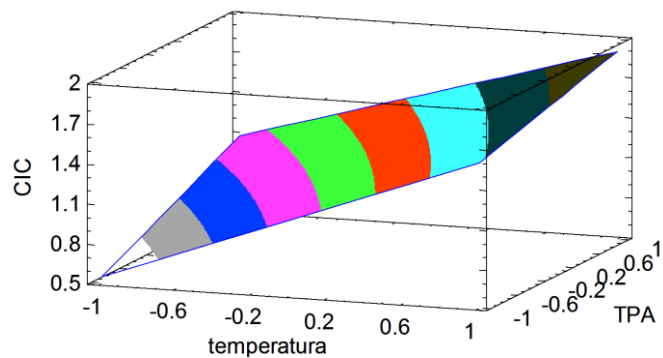
(b)



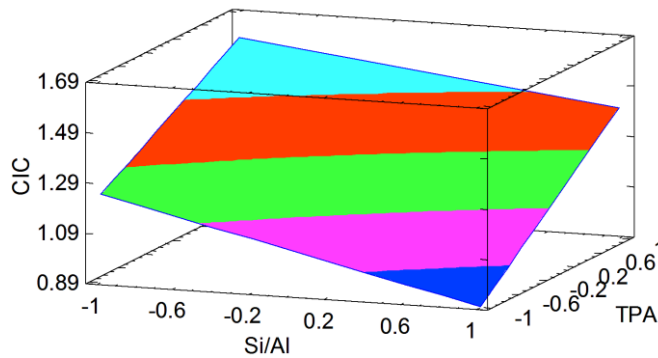
(c)



(d)



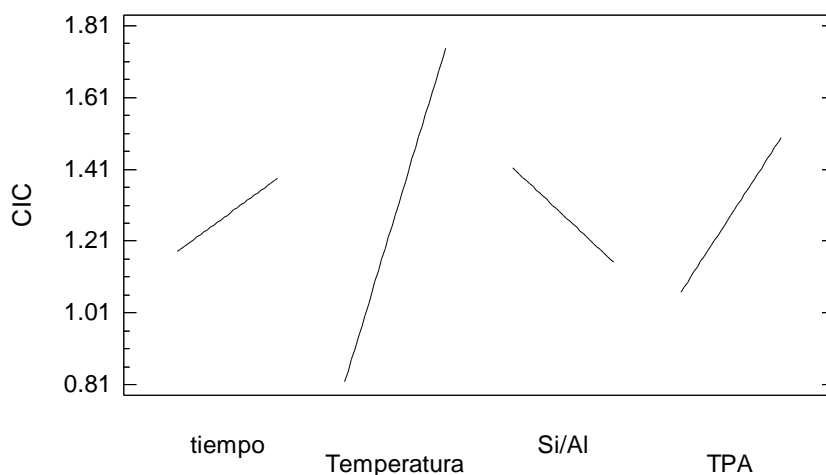
(e)



(f)

Figura 4. 15 Superficie de respuesta de la CIC

Se observa un aumento significativo de la CIC cuando la temperatura, el tiempo y la cantidad de TPA<sup>+</sup> aumentan (Figura 4.15). Respecto a la presencia de Si en la reacción, su disminución favorece el incremento de la CIC debido a una mayor sustitución de Si por Al.



**Figura 4. 16 Efectos principales de las variables experimentales sobre el valor de la CIC**

A partir del análisis de resultados se establecieron las condiciones para sintetizar una zeolita de mayor CIC. El valor máximo obtenido de la CIC fue de 2.31 meq/g. Las condiciones de síntesis son: Tiempo de reacción: 72 h, Temperatura de reacción: 170° C, Relación molar inicial Si/Al: 25, Cantidad de TPA<sup>+</sup>: 0.75 M. Estos valores están dentro de las condiciones de síntesis para este tipo de zeolita. De acuerdo a la información de la Tabla 4.6, las condiciones de síntesis anteriores están dentro de las condiciones de síntesis para este mismo tipo de zeolita informado en otros trabajos.

Tabla 4. 6 Síntesis de ZSM-5 con diversas fuentes de Si y Al

Fuente de (Si)	Fuente de (Al)	SDA	Tiempo síntesis, (h)	Temperatura, (° C)	Relación molar Si/Al	Referencia
TEOS1	ALP <sub>3</sub>	TPAOH	168	170	35-41	Serrano <i>et al.</i> , (2011)
TEOS1	Caolín calcinado	TBA	48	150	17	Li <i>et al.</i> , (2010)
Silicato de sodio	Escoria de acero	TPA		130-200	6.5-30.1	Anuwattana <i>et al.</i> , (2008)
Cascarilla de arroz	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	TPA, TBA	192	150	38.2	Othman <i>et al.</i> , (2011)
TEOS1	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	TPA	2	210	9-47	Ren <i>et al.</i> , (2011)
Cascarilla de arroz	NaAlO <sub>2</sub>	TPA	48	150	30-2075	Panpa and Jinawath (2009)
Cascarilla de arroz	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TPA	24	140-160	655	Katsuki <i>et al.</i> , (2005)
Cascarilla de arroz	NaAlO <sub>2</sub>	Sin SDA	20-72	190	20-480	Vempati <i>et al.</i> , (2006)

SDA: agente direccionador de la estructura; TPA: tetrapropilamonio; TBA: tetrabutilamonio; ALP: aluminofosfato; TEOS1: tetraetil ortosilicato.

Las condiciones de síntesis de los estudios de la Tabla 4.6 son similares respecto a las condiciones determinadas en el presente estudio para obtener la máxima CIC de la zeolita. La evaluación de la CIC respecto a los diferentes factores experimentales se realizó considerando la aplicación de esta zeolita como soporte de catalizadores para la reducción catalítica de NOx. Otro parámetro de importancia en catálisis es el área superficial que debe tener un catalizador. A continuación se realizará el análisis de los resultados considerando el valor de área superficial de las zeolitas sintetizadas. Sin embargo, como no se obtuvieron valores de área superficial para todos los experimentos, el análisis se realizará considerando el valor de la CIC. En la Figura 4.17 se observan los valores de CIC y de área superficial de los experimentos de la Tabla 4.6.

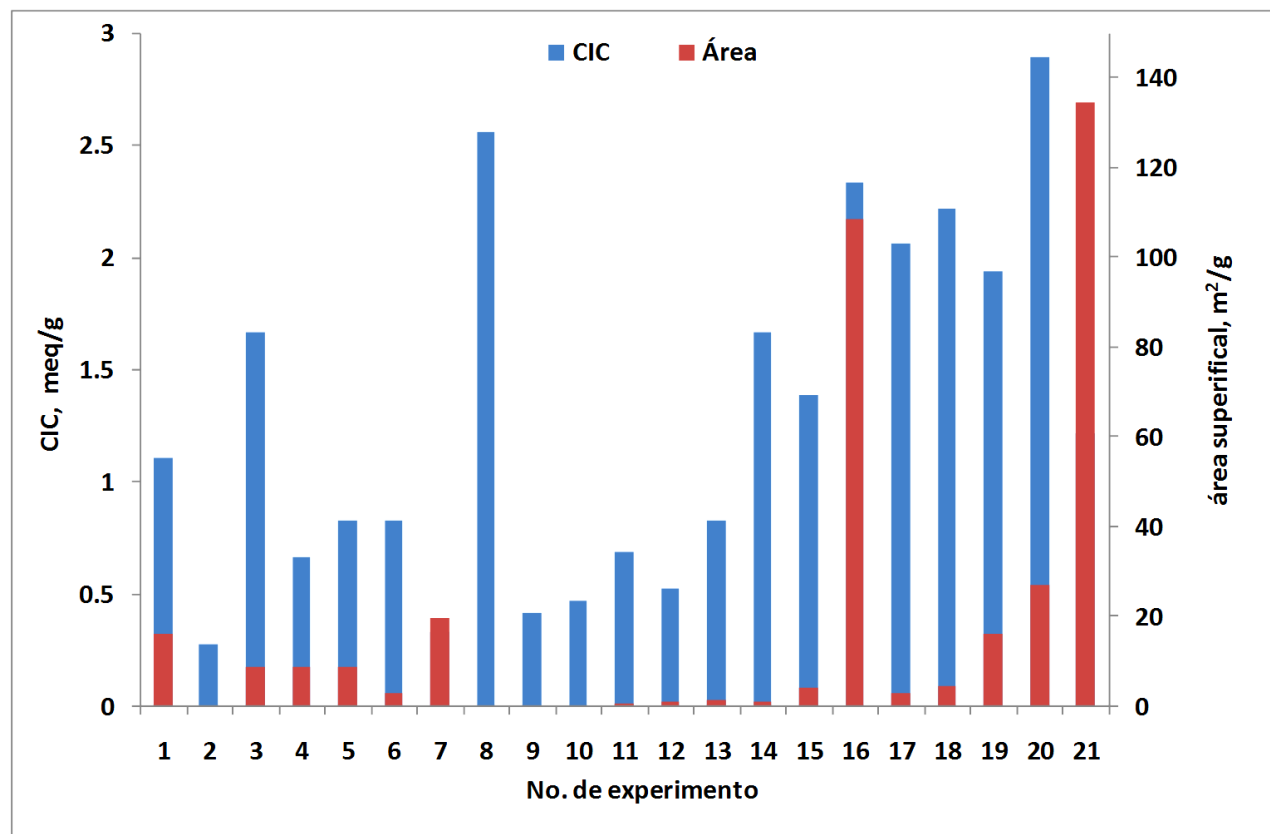


Figura 4. 17 CIC y área superficial de los experimentos del diseño experimental (Tabla 4.6)

En esta figura 4.17 se observan valores de área superficial nulos que corresponden a valores de CIC bajos. Por otra parte, los valores altos de área superficial y CIC corresponden a los experimentos en los que se identificó la ZSM-5 (experimentos 16 y el 21). De entre estos dos, el 16 se seleccionó debido a que presenta un tiempo de reacción significativamente menor respecto al del experimento 21. Lo anterior representaría una ventaja ya que menores tiempos de reacción corresponden a menores costos en la síntesis de la zeolita.

# CONCLUSIONES



Este estudio determinó que los lodos de la industria papelera mezclado con vidrio generado en la industria de la construcción presentan un alto potencial de aprovechamiento para la síntesis de zeolita. Este potencial de aprovechamiento se estimó con base en lo siguiente:

El valor de la relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de los lodos seleccionados para la síntesis de zeolitas fue de 1.96. Este valor es adecuado para la preparación de zeolitas de alto contenido de aluminio. Resulta inadecuado para la síntesis zeolitas de alto contenido de Si, como la ZSM-5. Por lo tanto se debe agregar una fuente externa de Si. En el caso del presente estudio, la fuente de Si fue vidrio que se genera en la industria de la construcción.

Las variables de influencia significativa del proceso de síntesis de zeolitas fueron dosis del agente direccionador, tiempo y temperatura de síntesis. El alto contenido de Ca en los lodos, de hasta 55.73% como CaO, generó la necesidad de implementar una etapa de lixiviación ácida para eliminar el Ca. Se observó que el Ca interfiere en la formación de la estructura de la zeolita ZSM-5.

Las condiciones de síntesis para la máxima producción de la ZSM-5 fueron las siguientes: tiempo de reacción, 72 h; temperatura de reacción, 170° C; relación Si/Al inicial, 25; cantidad de agente direccionador de la estructura (bromuro de tetrapropilamonio, TPA<sup>+</sup>), 0.75 M.

Con las condiciones anteriores se sintetizó una mezcla de zeolita wairakita y ZSM-5 con una CIC de 2.33 meq/g y un área superficial de 108.48 m<sup>2</sup>/g.

# **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**





Ackley, M. W., Rege, S. U., Saxena, H. (2003). Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous and Mesoporous Materials* (61) 25-42.

Adewuyi, Y. (1997). Compositional changes in FCC gasoline products resulting from high-level additions of ZSM-5 zeolite to RE-USY catalyst. *Applied Catalysis A: General*. (163) 15-29.

Aguado J., Serrano D.P., Escola J.M., Rodríguez J.M. (2004). Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals. *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume (75) 41-49.

Alves, F. D., Sotto-Mayor, F. M., Paccini, C. A. (2004). Estabilizacao de solo contaminado com zinco usando zeolitas sintetizadas a partir de cinzas de carvao. *Química Nova*. (27) 582-585.

Anuwattana, R., Balku Jr, K. J., Asavapisit, S., Khummongkol, P. (2008). Conventional and microwave hydrothermal synthesis of zeolite ZSM-5 from the cupola slag. *Microporous and Mesoporous Materials*. (111) 260-266.

Argauer, R.J. and Landolt, G.R. (1972). U.S. Patent No. 3 702 886.

Armenter, F., J., L., Cristiá, R. J., Cusidó, F. J., Arteaga Nuñez, F., & Cremades, O. F. (2002). Innovación en el tratamiento de fangos de una ETAP. Secado por atomización y aprovechamiento en la industria cerámica. Barcelona, España. 26-33.

Baerlocher Ch., Meier W.M., Olson D.H., (2001). Atlas of Zeolite Framework Types. Fifth Edition, Elsevier, 308 pp.

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

Bekkum H., Flaningen E.M., Jansen J.C. (1991). Introduction to zeolite science and practice. Elsevier. The Netherlands.

Biles William E., Swain James J. (1980). Optimization and Industrial Experimentation. Editorial Wiley.

Bosch, P., Schifter, I. (2003). La zeolita. Una piedra que hierve. México D.F.: Fondo de Cultura Económica.

Breck D.W. (1974) Zeolite Molecular Sieves. Structure, Chemistry and Uses. John Wiley & Sons, New York. 771 pp.

Catlow, C. R. A (1992). Zeolites: Structure, Synthesis and Properties. An Introduction. In: Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites. Catlow, C. R. A. Ed., Academic Press, London.

Chen, N.Y., (1997). Shape Selective Catalysis in Industrial Applications, Marcel Dekker Ed., E.E.U.U.

Coleman N.J., (2011) 11 Å tobermorite ion exchanger from recycled container glass. *International Journal of Environment and Waste Management* (8) 366-382.

Copo, G. (2010). ¿Qué es zeolita? Ecologic, maintenances. México

Cordero, E. (2008). La Situación de la Industria de la Celulosa y el Papel en el Mundo. Financiera Rural.

Csicsery S. M. (1984). Shape-selective catalysis in zeolites. *Zeolites* 116-212.

Cundy, C. S., Cox, P. A. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. United Kingdom: *Microporous and Mesoporous Materials* (82) 1-78.

Derkowski, A., Franus, W., Beran, E., Czimerová, A. (2006). Properties and potential applications of zeolitic materials produced from fly ash using simple method of synthesis. *Powder Technology* (166) 47-54.

Díaz, B. Y.G. (2002) Transformación de acetona sobre catalizadores del tipo Pt/H-[Ga]ZSM-5 y Pd/H-[Ga]ZSM-5. Tesis de Licenciatura. Universidad Central de Venezuela.

Erdem A., Sand L.B. (1979). Crystallization and metastable phase transformations of zeolite ZSM-5 in the  $(\text{TPA})_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  system. *Journal of Catalysis*, (60) 2.

Espejel A, F (2010). Síntesis de zeolita a partir de jales mineros para la remoción de metales presentes en agua. Tesis de Doctorado. UNAM.

Gross, M., Soulard, M., Caullet, P., Patarin, J., & Saude, I. (2007). Synthesis of faujasite from coal fly ashes under smooth temperature and pressure conditions: A cost saving process. *Microporous and Mesoporous Materials*.(104) 67-76.

Guerra, O. R. (2001). Investigación de la actividad y selectividad de catalizadores modificados del tipo de zeolita en la alquilación del tolueno. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Nuevo León.

Jiménez C, Blanca. La Contaminación Ambiental en México, causas, efectos y tecnología apropiada. México 2001. Ed. Limusa, pp 227 - 228.

Juan, R., Hernández, S., Andrés, J. M., & Ruiz, C. (2007). Synthesis of granular zeolitic materials with high cation exchange capacity from agglomerated coal fly ash. *Fuel* 86. (86) 1811-1821.

Katoh, M., Yoshikawa, T., Tomonari, T., Katayama, K., & Tomida, T. (2000). Adsorption Characteristics of Ion-Exchanged ZSM-5 Zeolites for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Mixtures. *Journal of Colloid and Interface Science*. (226) 145-150.

Katsuki, H., Furuta, S., Watari, T., Komarneni, S. (2005). ZSM-5 zeolite/porous carbón composite: Conventional and microwave-hydrothermal synthesis from carbonized rice husk. *Microporous and Mesoporous Materials*. (86) 145-151.

Kay, M., (2002). Development of waste management options for paper sludge. In: 4th Annual Dutch International Paper and Board Technology Event. Pira International.

Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (2010).

Li, X., Li, B., Xu, J., Wang, Q., Pang, X., Gao, X., Zhou, Z., Piao, J., (2010). Synthesis and characterization of Ln–ZSM-5/MCM-41 (Ln=La, Ce) by using kaolin as raw material. *Applied Clay Science*. (50) 81-86.

Marin Maldonado, Sergio (2011) Muestreo y caracterización de los lodos procedentes del tratamiento de aguas residuales de la industria papelera ubicadas en el Distrito Federal y área conurbada para la síntesis de Zeolitas. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.

Martucci A., Pasti L., Marchetti N., Cavazzini A., Dondi F., Alberti A. (2012). Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, (148) 174-183.

Mauricio R, O. (2010). Optimización del proceso fusión-hidrotermal alcalino para la síntesis de zeolitas producidas con jales de cobre. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.

McGivney W., Kawamura S. (2008). Cost estimating manual for water treatment facilities. John Wiley and Sons. EUA

Meier, W. M. (1968). Molecular Sieves. Society of Chemical Industry. London.

Metcalf and Eddy, Inc. (1991). Wastewater Engineering. Treatment, disposal and reuse. 3<sup>a</sup> ed., McGraw-Hill. USA.

Molina, A., Poole, C. (2004). A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash. *Minerals Engineering* (17) 167-173.

Monte, M.C., Fuente E., Blanco A., Negro C. (2009) Waste management from pulp and paper production in the European Union. *Waste Management* (29) 293 - 308.

Mun S. P., Ahn, B. J. (2001). Chemical conversion of paper sludge incineration ash into synthetic zeolite. *Journal of Industrial Engineering Chemical*, (7) 292-298.

Murayama, N., Takahashi, T., Shuku, K., Lee, H., Shibata, J. (2008). Effect of reaction temperature on hydrothermal synthesis of potassium type zeolites from coal fly ash. *International Journal of Mineral Processing*, (87) 129-133.

NMX-AA-034-SCFI-2001. Análisis de agua. Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba.

NOM-001-ECOL-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

NOM-004-SEMARNAT-2002. Protección ambiental. Lodos y biosólidos. Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final.

NOM-055-SEMARNAT-2003. Que establece los requisitos que deben reunir los sitios que se destinarán para un confinamiento controlado de residuos peligrosos previamente estabilizados.

Okulik N. (2002). Diseño computacional en catálisis aplicado al estudio de interacción y reactividad de moléculas orgánicas de interés industrial sobre zeolitas. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de la Plata.

Olguín, M. T. (2010). Zeolitas. Características y propiedades. México D.F.: Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Depto. de Química.

Othman, I., Mostafa, A., Mohamed, S., Seifelnasser, K. (2011). Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of  $Pb^{2+}$  onto unmodified and surfactant-modified zeolite. *Separation and Purification Technology*. (83) 38-44.

Pacheco-Malagón, G., Sanchez-Flores, N. A., Saniger-Blesa, J., Baños, L., Pérez-Romo, P., Valente, J. S., Guzman-Castillo, : L., Hernández-Beltrán, F., Fripiat, J. J. (2007). New synthesis technique of supported ZSM-5 using organo-alumino-silicic gels. *Microporous and Mesoporous Materials*. (100) 70-76.

Panpa, W., Jinawath, S., (2009). Synthesis of ZSM-5 zeolite and silicalite from rice husk ash. *Applied Catalysis B: Environmental*. (90) 389-394.

Park M., Choi C.L., Lim W.T., Kim M.C., Choi J. and Heo, N.H. (2000) Molten-Salt method for the synthesis of zeolitic materials: II. Characterization of zeolitic materials, *Microporous and Mesoporous Materials* (37) 91-98

Peral, Y. A. (2009). Síntesis de zeolita ZSM-5 con porosidad jerarquizada como catalizador para el craqueo de poliolefinas. Tesis doctoral. Universidad Rey Juan Carlos.

Poole, C., Pritajama H., Rice N. (2000). Synthesis of zeolites adsorbents by hydrothermal treatment of PFA wastes: a comparative study. *Minerals Engineering* (13) 831-842.

Prasetyo J., Kato T., Park E. Y. (2010) Efficient cellulose-catalyzed saccharification of untreated paper sludge targeting for biorefinery. *Biomass and Bioenergy* (34) 1906–1913.

Prat Bartés, A., Tort-Martorell Llabrés, X., Grima Cintas, P., & Pozueta Fernández, L. (1998). Control y mejora de la calidad. Unión Europea: UPC.

Querol X., Alastuey A., Fernández-Turiel J., López-Soler A. (1995) Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferro-aluminous fly ash. *Fuel*, (74) 1226–1231.

Quinchía, A. M., Valencia, Marco and Giraldo, Jorge Mario (2007). Uso de lodos provenientes de la industria papelera en la elaboración de paneles prefabricados para la construcción. *Revista EIA*, no.8, pp. 9-19. ISSN 1794-1237.

Ren, N., Bronic, J., Subotic, B., Lv, X-Ch., Yan, Z-J., Tang, Y. (2011). Controllable and SDA-free synthesis of sub-micrometer sized zeolite ZSM-5. Part 1: Influence of alkalinity on the structural, particulate and chemical properties of the products. *Microporous and Mesoporous Materials*. (139) 197-206.

Ríos C., Williams C., Castellanos O. (2006). Síntesis y caracterización de zeolitas a partir de la activación alcalina de caolinita y subproductos industriales (cenizas volantes y clinker natural) en soluciones alcalinas. *Bistua*. (4) 60-71.

Rodríguez Muñoz, Juan Manuel. (2006). Nuevos Métodos de síntesis de zeolitas nanocristalinas como catalizadores de craqueo de poliolefinas. Tesis de Doctorado. Universidad Rey Juan Carlos. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología.

Roque-Malherbe R. M. A. The physical chemistry of materials. Energy and environmental applications. CRC Press. U. S. A.

Sánchez S, Y. (2010). Aplicación de lodos de una planta potabilizadora en la producción de zeolitas sintetizadas para la remoción de metales. Tesis de Licenciatura. UNAM.

Sandoval Y., L., Martín D., A., Piña S., M., & Montellano P., L. (1998). Estudio piloto para reducir el volumen de lodos de plantas potabilizadoras. México D.F.: *Instituto Mexicano de Tecnología del Agua*.

- Sebastián V., Kumakiri I., Bredesen R., Menéndez M. (2007). Zeolite membrane for CO<sub>2</sub> removal: Operating at high pressure. *Journal of Membrane Science*, (292) 92-97.
- Serrano, D. P., Aguado, J., Escola, J. M., Peral, A., Morales, G., Abella, A., (2011). Synthesis of hierarchical ZSM-5 by silanization and alkoxylation of protozeolitic units. *Catalysis Today*. (168) 86-95.
- Sircar S, Myers A.L. (2003) "Gas separation by zeolites", Handbook of zeolite science and technology, (S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, eds.) Marcel Dekker, Inc. New York, USA.
- Somerset V. S., Petrik L. F., White R. A., Klink M. J., Key D. and Iwuoha E.. (2003). The use of X-ray fluorescence (XRF) analysis in predicting the alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites. *Talanta*. (2004) 109-114.
- Takeuchi, Y., Mazzi, F., Haga, N., Galli, E. (1979). The crystal structure of wairakite. *American Mineralogist*. (64) 993-1001.
- Twede, D. & Selke, S. Cartons, crates and corrugated board: handbook of paper and wood packaging technology (DEStech Publications, Pennsylvania, 2005).
- US Patent 3,702,886 (1972) Crystalline Zeolite ZSM-5 and method of preparing the same.
- Vempati, R.K., Borade, R., Hedge, R. M., Komarneni, S. (2006). Template free ZSM-5 from siliceous rice hull ash with varying C contents. *Microporous and Mesoporous Materials*. (93) 134-140.
- Wajima T., Shimizu T., Ikegami Y. (2007). Synthesis of zeolites from paper sludge ash and their ability to simultaneously remove NH<sup>+</sup> and PO<sub>3</sub>-4. *Journal of Environmental Science and Health Part A* (42) 345 - 350.
- Wajima, T., Haga, M., Kuzawa, K., Ishimoto, H., Tamada, O., Ito, K., Nishiyama T. (2004). The synthesis of zeolite-P, Linde Type A, and hydroxysodalite zeolites from paper sludge ash at low temperature (80 °C): Optimal ash-leaching condition for zeolite synthesis. *American Mineralogist* (89) 1694-1700.

Wu, D., Sui, Y., Chen, X., He, S., Wang, X., & Kong, H. (2008). Changes of mineralogical-chemical composition, cation exchange capacity, and phosphate immobilization capacity during the hydrothermal conversion process of coal fly ash into zeolite. *Fuel* (87) 2194-2200.

Yaping, Y., Xiaoqiang, Z., Weilan, Q., & Mingwen, W. (2007). Synthesis of pure zeolites from supersaturated silicon and aluminum alkali extracts from fused coal fly ash. *Fuel*. (87) 1880-1886.

Yuo, K.-S., Han, G.-C., Cho, H.-C., & Ahn, J.-W. (2007). Characteristics of Zeolite Manufactured with Sludge Generated from Water Purification Plant. *Recycling and Waste Processing: Materials Recovery from Wastes*, 37-41

<http://nelsoncobba.blogspot.mx/2008/03/proceso-de-elaboracin-de-papel.html#h450>

<http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/3/estudios.html.do>