

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

PREPARACIÓN DE ZEOLITAS SINTÉTICAS MODIFICADAS ORGÁNICAMENTE PARA LA REMOCIÓN DE NITRITOS Y NITRATOS EN AGUA

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la TSU. María Veliz.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, Junio 2007

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

PREPARACIÓN DE ZEOLITAS SINTÉTICAS MODIFICADAS ORGÁNICAMENTE PARA LA REMOCIÓN DE NITRITOS Y NITRATOS EN AGUA

TUTORES ACADÉMICO: Prof. Ángela Sifontes

Prof. Luís Melo

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la TSU. María Veliz.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, Junio 2007

Caracas, 12 de junio de 2007

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la T.U.S **María Veliz**, titulado:

“Preparación de Zeolitas Sintéticas Modificadas Orgánicamente para la Remoción de Nitritos y Nitratos en Agua”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.



Prof. José Papa

Jurado



Prof. Marta Mediavilla

Jurado



Prof. Angela Sifontes

Tutor



Prof. Luis Melo

Tutor

PREPARACIÓN DE ZEOLITAS SINTÉTICAS MODIFICADAS ORGÁNICAMENTE PARA LA REMOCIÓN DE NITRITOS Y NITRATOS EN AGUA

**Tutores Académicos: Prof. Ángela Sifontes, Prof. Luís Melo Tesis. Caracas,
UCV Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2007, 116
p.**

Palabras Claves: zeolitas, adsorción, surfactantes, nitritos, nitratos.

Resumen:

En los últimos años se ha investigado el uso de nuevos materiales adsorbentes, en especial los materiales de tipo zeolítico modificados (ZMS), los cuales se preparan cambiando la superficie externa de la zeolita por medio de la adsorción de surfactantes catiónicos, tal como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br). La funcionalización de los sólidos, les confiere la capacidad de adsorber moléculas orgánicas y aniones inorgánicos como cromatos, cromitos, sulfatos, arsenatos, arsenitos, nitritos y nitratos.

La finalidad del presente Trabajo Especial de Grado es el estudio del comportamiento de las zeolitas ZSM-5 a distintas relaciones de Si/Al, modificada con surfactantes, para explorar su aplicabilidad como material adsorbente en la remoción de nitritos y nitratos en aguas potables.

Se emplearon métodos basados en la bibliografía para la síntesis de los zeolitas de tipo ZSM-5 nanométricos y convencionales respectivamente, las cuales fueron y caracterizados a través de las técnicas de: difracción de rayos X (DRX), área superficial específica (ASE), análisis químico elemental (AQE), espectroscopia infrarroja (FT-IR) y microscopia electrónica de barrido (MEB).

Se evaluó la capacidad de intercambio catiónico externo de los sólidos nanométricos modificados y se realizaron estudios a los ZMS, para la

cuantificación de la adsorción del surfactante, a través del método de *titulación para agentes tensoactivos*.

Se empleo un sistema de lechos fijo para la adsorción de iones NO_2^- y NO_3^- en solución acuosa, con los distintos ZMS preparados, cuantificando los iones adsorbidos a través la técnica de cromatografía iónica.

Se demostró la capacidad adsorción en iones nitritos y nitratos en los sólidos, observándose una mayor adsorción de iones nitratos en todos los casos, con respecto a los iones nitritos. Además se observaron mayores capacidades de adsorción en los sólidos de mayores relaciones Si/Al. Así como una mayor capacidad de adsorción en los sólidos de tipo nanométricos con respecto a los sólidos convencionales.

Se obtuvo un aumento de la capacidad de adsorción de los sólidos después de su modificación, siendo de hasta 36 veces para el caso de los iones nitritos y 27 veces para el caso de los iones nitratos en los ZSM preparado a una relación de Si/Al 80, logrando una remoción de dichos iones de 91 y 97 % respectivamente.

Se realizó un estudio de los efectos de la variación de pH en la solución tratante, notándose mayores capacidades de adsorción de NO_2^- a pH ácidos y mayores valores de capacidad de adsorción de NO_3^- a pH básicos.

DEDICADO:

A mi esposo Dyrk Martínez, por su confianza, paciencia, comprensión y apoyo durante toda la carrera, “NEGRO TE AMO”.

A mi familia; a mi Abuelita del alma Margarita, a mi Mamá Bethy, a mi Tío José, a mis hermanas Jenny, Martha y Emma, a todos mis sobrinos, por estar ahí, por su ayuda incondicional y su apoyo en todo los momento de mi vida, “MUCHAS GRACIAS”.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradezco a Dios nuestro señor por permitirme superar todos aquellos obstáculos presentados a lo largo de la carrera, colocando en mí camino los recursos, la paciencia, la perseverancia, la sabiduría y la humildad necesaria para el logro de mis metas.

A la Universidad Central de Venezuela por haber sido mi segundo hogar durante estos años, por todo lo que he aprendido dentro y fuera de las aulas de clase, por haberme permitido cumplir un sueño.

A todos los profesores que durante estos años de estudios creyeron en mi persona, especialmente a los Profesores Nelson Macquhae y Humberto Kum, por mostrarme no solo su profesionalismo y caballerosidad, sino la importancia de la excelencia y la humildad en el crecimiento profesional y personal.

A todas aquellas personas que de alguna forma colaboraron en la realización de este proyecto, en especial: a el Dr. Joaquín L. Brito y la Ing. Yraida Díaz del IVIC, a el Prof. Roger Solano de la LUZ, a la Profa. Nereida Carrión y a el Lic. Gustavo Pérez del CQA, a la Lic. Rosario Alberti y a el TSU Alejandro Mata de la PETA y a la TSU Nury Gurán del Lab. Refinación y Petroquímica.

A todos mis compañeros y amigos, por su amor, su ayuda, por las alegrías y tristezas compartidas, por los triunfos y las derrotas, pero sobre todo por estar ahí, en los momentos malos y en los momentos buenos. Agradezco a los que se fueron y a los que llegaron, de corazón ¡GRACIAS!

A el proyecto del CDCH N° PG08-00-6075-2005, por el financiamiento económico del presente trabajo de grado.

INDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	IV
ÍNDICE DE TABLAS.....	XIII

CAPITULO I

1. INTRODUCCIÓN.....	7
1.1 Planteamiento del Problema.....	9
1.2 Objetivo general.....	10
1.3 Objetivos específicos.....	10

CAPITULO II

2. MARCO TEÓRICO.....	9
2.1 Nitratos presentes en el agua potable y sus efectos en la salud.....	12
2.1.1 Estándares del nitrato en el agua potable.....	13
2.2.1 Los nitratos y la OMS (Organización Mundial de la Salud).....	14
2.2 Nitritos en agua y sus efectos en la salud.....	14
2.3 Las zeolitas como materiales adsorbentes para la remoción de nitritos y nitratos en aguas.....	15
2.3.1 ¿Que es una la Zeolita?.....	15
2.3.2 Zeolitas naturales.....	16
2.3.3 Características más importantes de las zeolitas.....	17
2.3.4 Aplicaciones industriales de las zeolitas.....	18
2.3.5 Mecanismo de Síntesis de las zeolitas.....	20
2.4 Zeolita ZSM-5.....	21
2.4.1 Estructura de la ZSM-5.....	23
2.4.2 Selectividad de la ZSM-5.....	24
2.5 Zeolita como Adsorbente.....	24
2.5.1 Zeolitas naturales modificadas con surfactante.....	25

2.5.2 Uso de las zeolitas modificadas con surfactantes en remediación ambiental.....	30
2.6 El fenómeno de adsorción.....	35
2.7 Empleo de surfactante en la preparación de órgano-zeolitas.....	38
2.8 Micelas y concentración micelar crítica.....	41
2.8.1 Surfactantes catiónicos.....	44
2.8.2 Surfactantes catiónicos a partir de petróleo.....	45
2.9 Técnicas de caracterización de las zeolitas.....	45
2.9.1 Difracción de rayos X (DRX).....	46
2.9.2 Adsorción Física del Nitrógeno.....	47
2.9.3 Espectroscopia infrarroja (IR).....	49
2.9.4 Análisis químico elemental (AQE).....	50
2.9.5 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	51
2.10 Cromatografía iónica.....	51

CAPITULO III

3. MÉTODO EXPERIMENTAL.....	54
3.1 Preparación de los sólidos; zeolitas ZSM-5 de relaciones Si/Al de 20, 50 y 80.....	54
3.2 Preparación de zeolitas ZSM-5 convencional de relaciones Si/Al 30 y 106.....	56
3.2.1 Calcinación del sólido sintetizado.....	57
3.3 Caracterización de los sólidos sintetizados.....	57
3.3.1 Difracción de rayos- X (DRX)	58
3.3.2 Adsorción Física de Nitrógeno (ASE).....	58
3.3.3 Espectroscopia Infrarroja (IR).....	59
3.3.4 Análisis químico elemental (AQE).....	59
3.3.5 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	60
3.4 Modificación del sólido con surfactante (HDTMA).....	61
3.5 Adsorción del nitritos y nitratos.....	65

3.6 Variación de del pH en el sólido de mayor capacidad de adsorción	67
CAPITULO IV	
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	
4.1 Caracterización de las Zeolitas sintetizadas.....	70
4.1.1 Difracción de Rayos-X (DRX)	70
4.1.2 Adsorción Física de Nitrógeno (ASE).....	76
4.1.2 Espectroscopia Infrarroja (IR).....	77
4.1.3. Análisis químico elemental.....	82
4.1.4. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	83
4.2 Modificación de las Zeolitas.....	86
4.3 Adsorción de Nitritos y nitratos por los diferentes sólidos.....	96
4.4 Variación de pH sobre el sólido de Mayor Adsorción.....	105
CONCLUSIONES.....	107
RECOMENDACIONES.....	109
5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	110
APÉNDICES.....	117

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Síntesis de zeolita.....	21
Figura 2 Estructura característica de la zeolita ZSM-5: (a) Unidad de 8 ciclos de tetraedros; (b) Cadenas; (c) Láminas.....	22
Figura 3 Sistema de canales de las zeolita ZSM-5 (10).....	23
Figura 4 Molécula de HDTMA (hexadeciltetrametilamonio).....	31
Figura 5 HDTMA adsorbido sobre la superficie de una zeolita.....	32
Figura 6 Diagrama sobre el espesor estimado de moléculas de HDTM adsorbido sobre la superficie de la zeolita como monocapa o bicapa.....	33
Figura 7 Surfactante de cadena hidrocarbonada y su grupo polar y no polar.....	38
Figura 8 Micela.....	41
Figura 9 Micela: agregado de moléculas de surfactante.....	42
Figura 10 Reacción de una amina secundaria.....	44
Figura 11 Clasificación de las isotermas de adsorción según Brunauer.....	48
Figura 12 Gel de síntesis en proceso de envejecimiento.....	54
Figura 13 Embase de Teflón (a) , Reactor de acero inoxidable (b) , Manta térmica (c)	55
Figura 14 Zeolita Nanométrica Sintetizada.....	55
Figura 15 Esquema de calcinación para la zeolita Na-ZSM5.....	57
Figura 16 Adsorción Física de Nitrógeno (AFN).....	59
Figura 17 Espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.....	60
Figura 18 Evaporador de alto vacío modelo HITACHI HUS-56B (a) , Mentalizador modelo HITACHI E-102 SPHER (b) , Microscopio electrónico de barrido modelo S-400 (c)	61
Figura 19 Soluciones de HDTMABr (a) . Zeolitas a modificar (b) . Proceso de agitación continua (c)	62
Figura 20 Medio de filtración de los sólidos (a) , Sólido filtrado (b) , Centrifuga Thermo Modelo Centra CL2 (c)	63
Figura 21 Muestras titulada, (a) antes de su titulación, (b) después de su	63

titulación, en su punto de equivalencia.....	
Figura 22 Desecador con muestras sólidas (ZMS) (a) , equipo para la elaboración de pastillas de KBr-sólido; mortero de ágata, prensa y cilindros de acero (b)	64
Figura 23 Equipo de Espectroscopia Infrarrojo IR-FT modelo Nexos 470.....	64
Figura 24 Equipo de Espectroscopia Infrarrojo IR-FT modelo Thermo.....	65
Figura 25 Sistema de adsorción, (a) esquema, (b) fotografía.....	66
Figura 26 Equipo de cromatografía iónica modelo Dionex 120.....	67
Figura 27 Difractograma de rayos-X, (a) patrón de referencia de ZSM-5 (50), (b) ZSM-5 (20) nanométrica.....	71
Figura 28 Difractograma de rayos-X, (a) ZSM-5 (50) nanométrica, (b) ZSM-5 (80) nanométrica	72
Figura 29 Difractograma de rayos-X de, (a) ZSM-5 patrón convencional (20), (b) ZSM-5 (30) convencional, (c) ZSM-5 (106) convencional.....	74
Figura 30 Espectro de IR de ZSM-5 patrón	77
Figura 31 Espectro de IR del sólido, (a) ZSM-5 (20) nanométrica, (b) ampliación del Espectro.....	78
Figura 32 Espectro de IR del sólido, (a) ZSM-5 (50) nanométrica, (b) ampliación del espectro.....	79
Figura 33 Espectro de IR del sólido, (a) ZSM-5 (80) nanométrica, (b) ampliación del espectro.....	80
Figura 34 Micrografías de Microscopia electrónica de barrido de las zeolitas nanométricas con 1,0 K de resolución, (a) ZSM-5 (20), (b) ZSM-5 (50), (c) ZSM-5 (80).....	83
Figura 35 Micrografías de Microscopia electrónica de barrido de las zeolitas nanométricas con 4,0 K de resolución, (a) ZSM-5 (20), (b) ZSM-5 (50), (c) ZSM-5 (80).....	84
Figura 36 Micrografías de Microscopia electrónica de barrido de las zeolitas nanométricas con 6,0 K de resolución, (a) ZSM-5 (20), (b) ZSM-5 (50), (c) ZSM-5 (80).....	85

Figura 37 Surfactante adsorbido por la zeolita nanométrica (20).....	87
Figura 38 Diagrama de adsorción del surfactante HDTMA sobre la superficie del soporte sólido, (a) HDTMA por debajo de la Capacidad de Intercambio Catiónico Externo(CICE), (b) HDTMA sobre la CICE, (c) HDTMA por encima de la CICE, (d) bicapa de HDTMA.....	88
Figura 39 Surfactante adsorbido por la zeolita ZSM-5 nanométrica (50).....	89
Figura 40 Surfactante adsorbido por la zeolita ZSM-5 nanométrica (80).....	90
Figura 41 Espectro de IR del ZSM-5 (80) nanométrica, (a) muestra original, (b) modificada con la concentración óptima de HDTMA	94
Figura 42 Espectro IR-ATR de la ZSM-5 (80) nanométrica, (a) modificada con la concentración óptima de HDTMA, (b) sin modificación orgánica	95
Figura 43 Evaluación de la cantidad de nitritos y nitratos adsorbidos por el ZSM-5 (80) en función del tiempo.....	96
Figura 44 Evaluación de la capacidad de nitritos y nitratos adsorbidos por el ZMS (20) en función del tiempo.....	98
Figura 45 Evaluación de la capacidad de nitritos y nitratos adsorbidos por el ZMS (50) en función del tiempo	98
Figura 46 Evaluación de la capacidad de nitritos y nitratos adsorbidos por el ZMS (80) en función del tiempo.....	99
Figura 47 Evaluación de la cantidad de nitritos adsorbidos por sólidos nanométricos de diferentes relaciones Si/Al en función del tiempo.....	100
Figura 48 Evaluación de la cantidad de nitratos adsorbidos por sólidos nanométricos de diferentes relaciones Si/Al en función del tiempo.....	101
Figura 49 Evaluación de la capacidad de nitritos y nitratos adsorbidos por el ZMS (30) convencional en función del tiempo.....	103
Figura 50 Evaluación de la capacidad de nitritos y nitratos adsorbidos por el ZMS (106) convencional en función del tiempo 106.....	104
Figura 51 Evaluación de la cantidad de nitratos adsorbidos por el ZMS (80) en función del pH.....	106

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Niveles aproximados en los que el consumo de nitrato afectan la salud	14
Tabla 2 Características generales de las zeolitas.....	18
Tabla 3 Aplicación industrial de las zeolitas.....	19
Tabla 4 Aplicaciones industriales de la ZSM-5.....	24
Tabla 5 Aplicaciones industriales de las zeolitas modificadas como materiales absorbentes.....	29
Tabla 6 Área superficial específica de los sólidos nanométrico de tipo MF1	75
Tabla 7 Bandas características de IR de las zeolitas ZSM-5.....	81
Tabla 8 Análisis químico elemental y relaciones Si/Al.....	82
Tabla 9 Valores máximos de adsorción de surfactante sobre los sólidos nanométricos a diferentes relaciones de Si/Al.....	91
Tabla 10 Capacidades de intercambio catiónico (CIC) de las zeolitas sintetizadas	92
Tabla 11 Bandas características de IR de las zeolitas ZSM-5 y ZMS.....	94
Tabla 12 Capacidades máxima de adsorción de las ZMS.....	104

CAPITULO I

1. INTRODUCCIÓN

Los niveles de nitratos y nitritos en aguas naturales son un indicador importante de la calidad de agua. Ambos se encuentran relacionados con el ciclo del nitrógeno en suelo y plantas superiores; sin embargo, los nitratos añadidos por medio de fertilizantes pueden ocasionar el aumento de los mismos. Los nitritos también se forman durante la biodegradación de nitratos, nitrógeno amoniacal u otros compuestos orgánicos nitrogenados y se utilizan como indicadores de contaminación fecal en aguas naturales.

Los nitratos no se consideran tóxicos, pero la ingesta de grandes cantidades produce efectos diuréticos. Por otra parte, los nitritos pueden producir compuestos cancerígenos, tales como las nitrosaminas, las cuales se generan por su reacción con aminas secundarias o terciarias; además, pueden interaccionar con los glóbulos rojos de la sangre produciendo metahemoglobina impidiendo el transporte de oxígeno al cuerpo.

Una alternativa para la purificación y mejoramiento de la calidad del agua es el empleo de materiales adsorbentes de bajos costos; en tal sentido, muchos investigadores han encontrado como materia de estudio el comportamiento adsorbente de las zeolitas naturales y sintéticas y su uso en la depuración de aguas para el consumo humano.

Actualmente, una de las aplicaciones ambientales más importantes del fenómeno de la adsorción es la remoción de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en aguas potables y descargas residuales municipales e industriales. Ahora como la adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interfase, el mismo puede ser de gran utilidad para los propósitos de esta investigación. El compuesto que se adsorbe se le llama adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción se define como adsorbente. Desde un punto de vista comercial, los adsorbentes más usados son carbón activado, zeolita, silica gel y alúmina activada.

En este trabajo se usan zeolitas como material adsorbente, que son minerales de origen natural o sintético, estas presentan una estructura cristalina formada por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 (T generalmente está

conformado por Si y Al) unidos entre sí, a través de átomos de oxígenos comunes. La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en los cuales se encuentran los eventuales cationes de compensación de cargas, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales admitidas en sus cavidades.

La estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande (mayores a 100 m²/g) en relación a su superficie externa. En vista de que la microporosidad de estos sólidos es abierta, la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea. Debido a sus características estructurales, las zeolitas pueden ser utilizadas extensivamente en procesos de intercambio iónico y adsorción, tales como secado de gases y líquidos, separación de parafinas ramificadas de parafinas lineales, y recientemente han sido utilizadas en la fabricación de detergentes sustituyendo a los polifosfatos. Las zeolitas también se han utilizado en procesos de purificación de gases y descontaminación de aguas.

El uso de materiales adsorbentes en diferentes aplicaciones ambientales se ha incrementado considerablemente en los últimos años, la gran mayoría de los adsorbentes actuales tienen capacidades de adsorción muy bajas para compuestos orgánicos no ionizables, aniones inorgánicos contaminantes, siendo poco eficientes en la remoción de sustancias en ambientes acuáticos. Sin embargo se ha demostrado recientemente que las zeolitas modificadas con surfactantes pueden ser una alternativa efectiva a bajo costo para la remoción de compuestos orgánicos e iones en efluentes de interés industrial y social, tales como líquidos residuales.

Las zeolitas modificadas con surfactantes (ZMS) son capaces de adsorber simultáneamente aniones y cationes, son estables en agua y en soluciones químicas fuertemente ácidas. Son fáciles de producir y representan una alternativa respecto a otros medios adsorbentes como lo son las resinas de intercambio iónico y el carbón activado. En este sentido el presente proyecto de tesis propone investigar la modificación de zeolitas sintéticas de tipo ZSM-5 para optimizar la preparación de materiales adsorbentes, eficientes en la remoción de nitritos y nitratos en agua potable.

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El consumo de agua con una concentración alta de nitratos tiene efectos nocivos sobre la salud. Los nitratos ingeridos son transformados en nitritos en el sistema digestivo convirtiendo la hemoglobina en metahemoglobina. La metahemoglobina se caracteriza por inhibir el transporte de oxígeno en la sangre. Aunque la formación de metahemoglobina es un proceso reversible, si puede llegar a provocar la muerte, especialmente en niños ("síndrome del bebé azul"). Asimismo, los nitratos pueden formar nitrosaminas y nitrosamidas, compuestos potencialmente cancerígenos. Ante estos riesgos cada vez resultan más frecuentes los colegios, comunidades y ciudades en los que se instalan sistemas de eliminación de nitratos.

Las técnicas existentes para el tratamiento de las aguas contaminadas por nitratos incluyen la ósmosis inversa, la electrodialisis, los procesos biológicos y más recientemente procesos catalíticos, que generan nuevos residuos tras obtener el agua depurada que a su vez deben luego ser tratados. "Con estos métodos de depuración se traslada el problema, pero no se soluciona", además dichas técnicas resultan complicadas y costosas. El presente trabajo propone el estudio de la adsorción de nitritos y nitratos, utilizando zeolitas sintéticas ZSM-5 de distintas relaciones Si/Al modificadas orgánicamente; evaluando su desempeño con el objeto de obtener un material óptimo, que cumpla con los requerimientos necesarios para su desarrollo industrial.

1.2 OBJETIVO PRINCIPAL

El presente trabajo tiene como objetivo principal la modificación de zeolitas sintéticas ZSM-5, de diferente relación Si/Al, con el fin de optimizar la preparación de un sólido, que posea una alta capacidad de adsorción de nitritos y nitratos en agua potable.

1.3 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ❖ Preparar zeolitas sintéticas ZSM-5 a distintas relaciones de Si/Al (20, 30, 50, 80 y 106) y efectuar el estudio de caracterización correspondiente (DRX, ASE, AQE, MEB, e IR).
- ❖ Estudiar el equilibrio de adsorción (zeolita-surfactante) para los diferentes sólidos preparados.
- ❖ Estudiar la capacidad de adsorción de los nitritos y nitratos en solución acuosa empleando un sistema de lecho fijo.
- ❖ Comparar la capacidad de adsorción y estabilidad de los sólidos preparados.
- ❖ Evaluar en el sólido de mayor capacidad los efectos de la variación del pH, sobre el equilibrio de adsorción ZMS-iones.

CAPITULO II

CAPITULO II

En el presente capítulo se describen los aspectos relacionados con las definiciones, términos, conceptos e investigaciones que fundamentan el desarrollo del trabajo de investigación.

2.1 Nitratos presentes en el agua potable y sus efectos en la salud

El nitrato es uno de los contaminantes presentes en aguas subterráneas en áreas rurales. Debe ser controlado en el agua potable principalmente debido a que niveles excesivos pueden provocar metahemoglobinemia; enfermedad clínica que surge de la excesiva conversión de hemoglobina a metahemoglobina, impidiendo el enlace y transporte de oxígeno en la sangre, la metahemoglobina se forma cuando la molécula de hemoglobina se oxida de Fe^{2+} a Fe^{3+} y aparece cuando la hemoglobina es oxidada a una tasa superior a la capacidad enzimática normal para reducir la hemoglobina. La metahemoglobinemia puede desarrollarse también por causas no tóxicas, tales como deficiencias enzimáticas congénitas ⁽¹⁾.

Síntomas:

Puede observarse una típica cianosis grisácea cuando el nivel de metahemoglobina supera los 1,5 g/dL, lo que es alrededor del 10 % de la hemoglobina total en un individuo normal. En este nivel, el paciente puede no notar ningún síntoma todavía. Los síntomas de la metahemoglobinemia son normalmente aquellos relacionados con la distribución dificultosa de oxígeno (dolores de cabeza, debilidad, taquicardias y falta de respiración) y se desarrollan gradualmente a medida que la concentración de metahemoglobina aumenta por encima del 20%. Concentraciones mayores del 50% resultan en una hipoxemia grave y depresión del sistema nervioso central. Concentraciones mayores del 70 % pueden provocar la muerte. Para individuos que sufren de anemia, fallos cardíacos o enfermedades pulmonares los síntomas de hipoxia pueden aparecer a menores niveles de porcentaje de metahemoglobina. Aunque los niveles de nitratos que afectan a los bebés no son peligrosos para niños mayores y adultos, sí indican la posible presencia de otras especies químicas potencialmente peligrosas, procedentes del trabajo de la agricultura, tales como bacterias o pesticidas.

La presencia de los nitratos en aguas subterráneas se debe principalmente de fertilizantes, sistemas sépticos y almacenamiento de estiércol u operaciones de extensión. Los fertilizantes nitrogenados no absorbidos por las plantas, volatilizados, o arrastrados por la escorrentía superficial acaban en las aguas subterráneas en forma de nitratos. Esto hace que el nitrógeno no esté disponible para las plantas, y puede también elevar la concentración en aguas subterráneas por encima de los niveles admisibles de calidad del agua potable. El nitrógeno procedente del estiércol o de los abonos puede perderse de manera similar de los prados, corrales, o lugares de almacenamiento. Los sistemas sépticos eliminan solamente la mitad del nitrógeno de las aguas residuales, dejando que la otra mitad sea lavada hacia las aguas subterráneas, aumentando las concentraciones de nitrato.

2.1.1 Estándares del nitrato en el agua potable

Los nitratos en el agua potable son medidos ya sea en términos de la cantidad de nitrógeno presente de tanto nitrógeno como oxígeno. El estándar para el nitrato en agua potable es de 10 mg/L nitrato-N, o 50 mg/L nitrato-NO₃⁽²⁾, cuando el oxígeno es medido a la vez que el nitrógeno. A menos que se especifique de otra forma, normalmente los niveles de nitrato se refieren solamente a la cantidad de nitrógeno presente, y el estándar normal, por lo tanto, es de 10 mg/L.

Una exposición corta del agua potable con un nivel de nitrato superior al estándar es un problema potencial para la salud, especialmente para los bebés. Los bebés beben grandes cantidades de agua considerando su peso corporal, especialmente si se utiliza el agua para mezclar recetas o extractos en polvo o concentrados. Además, sus sistemas digestivos son inmaduros, y de esta forma más propensos a permitir la reducción de nitrato a nitrito.

2.1.2 Los nitratos y la OMS (Organización mundial de la salud)

Los estándares europeos para el agua potable, segunda edición, publicada por la OMS después de la convención de Génova en 1970, presentan los valores aceptados para la concentración de nitratos y nitritos en aguas para consumo humano, estableciendo lo siguiente (tabla N° 1):

Tabla 1 Niveles aproximados en los que el consumo de nitrato afectan la salud ⁽¹⁾

SUSTANCIA	NATURALEZA DEL PROBLEMA	NIVEL DE TOLERANCIA PARA EL CONSUMO HUMANO
Nitrato (como NO ₃)	Peligro de metahemoglobinemia infantil si el agua es consumida por niños pequeños.	- Recomendado: menos de 50 mg/L - Aceptable: de 50 a 100 mg/L - No recomendado: más de 100 mg/L

2.2 Nitritos en agua y sus efectos en la salud

La presencia de nitritos en el agua es indicativa de contaminación de carácter fecal reciente. En aguas superficiales, bien oxigenadas, el nivel del nitrito no suele superar 0.1 mg/L según Stumm y Morgan en 1981 y Martín en 1995 ⁽²⁾. Asimismo, cabe resaltar que el nitrito se encuentra en un estado de oxidación intermedio entre el amoníaco y el nitrato. Los nitritos en concentraciones elevadas reaccionan dentro del organismo con aminas y amidas secundarias y terciarias formando nitrosaminas de alto poder cancerígeno y tóxico según la OMS en 1980-1985 ⁽³⁾, Guang-Wei en 1981, Ruso en 1995 ⁽⁴⁾, Gray en 1996 y Martín en 1996⁽⁵⁾. Según Ericsson en 1985 ⁽⁶⁾, valores entre 0.1 y 0.9 mg/L pueden presentar

problemas de toxicidad y representar un impedimento para el desarrollo de la vida piscícola y el establecimiento de un ecosistema fluvial en buenas condiciones. En general. La concentración de nitritos en agua superficiales es muy baja, pero puede aparecer ocasionalmente en concentraciones inesperadamente altas, debido a la contaminación industrial y de aguas domesticas de acuerdo a Albert en 1990⁽⁷⁾, Gray en 1996⁽⁸⁾, Prado y Marañón en 1999⁽⁹⁾.

2.3 Las zeolitas como materiales adsorbentes para la remoción de nitritos y nitratos en aguas

2.3.1 ¿Que es una la zeolita?

Una zeolita es un mineral compuesto de aluminio, silicio, y oxígeno. Se halla en una variedad de regiones del mundo donde la actividad volcánica prehistórica ocurrió cerca del agua, o donde esta ha estado presente por milenios desde las erupciones. En 1756, el mineralogista sueco Barón Axel Fredrick Cronstedt descubrió la zeolita. Este mineral posee una porosidad natural debido a que tiene una estructura cristalina con cavidades, canales, y aberturas. Las zeolitas naturales tienen ventanas de tamaño limitado (“tamaño de poro”) y todas son hidrofílicas (tienen afinidad por el agua). Tanto el carbón como la zeolita pueden adsorber agua y moléculas orgánicas; sin embargo, aquello por lo que tenga mayor afinidad, desplazará las demás moléculas.

Las zeolitas poseen un “tamaño de poro” uniforme, razón por la cual se les denomina como “tamices moleculares”. Generalmente, entre mayor es la relación silicio/aluminio, más hidrofóbica es la zeolita. Las zeolitas hidrofóbicas tienen que ser sintetizadas, ya que no se encuentran en la naturaleza.

2.3.2 Zeolitas naturales

Las zeolitas naturales son hidrosilicatos aluminicos-sódicos-cálcicos cristalinos, microporosos, con estructuras bien definidas que constan de un andamiaje formado por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^-$ y $[\text{AlO}_4]^-$, unidos a través de los átomos de oxígeno en los vértices según Dyer en 1988. El andamiaje contiene canales y cavidades con dimensiones moleculares de 3 a 10 Å y ocupadas por cationes metálicos alcalinos y alcalinotérreos, y moléculas de agua. Los tetraedros de $[\text{SiO}_4]^-$ son eléctricamente neutros cuando se conectan entre sí en un retículo tridimensional como el cuarzo. Sin embargo, la sustitución de Si (IV) por Al (III) crea un desequilibrio de carga, y ocasiona que cada tetraedro de $[\text{AlO}_4]^-$ tenga una carga negativa (sitio catiónico). La neutralidad total de la estructura de la zeolita se preserva equilibrando cada tetraedro de $[\text{AlO}_4]^-$ con una carga positiva que la proporcionan los cationes intercambiables (K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}) unidos electrostáticamente a la estructura de la zeolita. Estos cationes tienen una gran libertad de movimiento y pueden ser intercambiados por otros cationes según Bosch y Schifter en 1997.

Mucho del trabajo sobre zeolitas se ha centrado principalmente en las zeolitas sintéticas. Desde principios de 1970, la investigación sobre zeolitas naturales ha despertado un especial interés, como resultado del descubrimiento de importantes yacimientos, sus propiedades fisicoquímicas y sus potenciales aplicaciones en la industria, agricultura y acuicultura. El uso y aplicaciones industriales de las zeolitas naturales se han estado expandiendo continuamente y varios cientos de toneladas son extraídas anualmente en Estados Unidos, Japón, Italia, Bulgaria, México, Corea y Alemania. En los últimos años, el consumo de zeolitas naturales ha crecido debido a la demanda de materiales baratos para aplicaciones como intercambiadores iónicos y adsorbentes.

Hasta la fecha se han identificado más de 30 especies de zeolitas naturales pero solamente las siete siguientes: Chabazita, Clinoptilolita, Erionita, Ferrierita, Filipita, Mordenita y Analcima, se encuentran en la cantidad suficiente y pureza requerida para ser explotadas comercialmente según Dyer en 1988.

2.3.3 Características más importantes de las zeolitas

- ❖ La zeolita es capaz del intercambio selectivo de iones.
- ❖ La zeolita puede adsorber moléculas en su gran área interna, siempre que puedan pasar por sus cavidades, y difieren solamente en el área de adsorción a la que puede tener acceso una molécula, debido al paso a través de sus poros.
- ❖ La zeolita puede ser utilizadas como catalizador ácido. Puede funcionar como un ácido fuerte (aunque se mantiene en estado sólido) cuando la hidratación ha sustituido un hidrógeno, por un electrón de valencia adicional, o un intercambio isoelectrónico con el aluminio.
- ❖ Se puede usar la zeolita como un tamiz molecular debido a que posee tamaño de poros uniforme.

La zeolita natural existe como un mineral natural, y puede llegar a ser una roca monomineralica el tamaño de una roca grande. Sin embargo, los cristales de zeolita sintetizada siempre miden menos de un milímetro, esto es debido a que estos cristales crecen muy lentamente. Estos pequeños granos pueden transportar rápidamente la molécula adsorbida al área de adsorción. El flujo de aire por el lecho de zeolita en polvo crea una gran pérdida de presión. Se han desarrollado zeolitas granulares en las cuales los granos se adhieren entre sí, para crear canales más grandes, y como resultado hay menos resistencia al flujo de aire.

La Tabla 2 muestra los rangos típicos de variación de algunas características fundamentales de las zeolitas, los valores específicos de estas propiedades dependerán de la estructura y de la composición química del sólido.

Tabla 2 Características generales de las zeolitas ⁽¹⁰⁾

Diámetro de Poro (Å)	2 a 12
Diámetro de Cavidades (Å)	6 a 12
Superficie Interna (m²/g)	> 100
Capacidad de Intercambio Catiónico (meq/100g)	0 – 650
Capacidad de Adsorción (cm³/g)	< 0,35
Estabilidad Térmica (°C)	Desde 200° hasta más de 1000

2.3.4 Aplicaciones industriales de las zeolitas

Debido a las propiedades que presentan las zeolitas, las mismas se pueden emplear en diversos procesos industriales ⁽¹⁰⁾. A continuación se mencionan algunas de sus aplicaciones:

Como adsorbentes: puesto que la capacidad de adsorción de las zeolitas depende del volumen poroso y del diámetro de los poros, esto permite que sean utilizadas como adsorbentes, tanto en procesos de purificación como en procesos de separación.

Como intercambiadores iónicos: disminuyen la dureza de agua, al intercambiar el Na⁺ por el Ca⁺² y el Mg⁺² contenidos en el agua, lo cual es de interés tanto en la potabilización como en la purificación de aguas servidas y el tratamiento de aguas industriales.

Como catalizadores o soporte de catalizadores: el reemplazo de catalizadores convencionales por zeolitas en numerosos procesos industriales se debe a las mejoras que estos producen en la actividad y selectividad, que están relacionadas con una mayor acidez y estructuras cristalinas, que por el tamaño de sus poros ejercen una selectividad

geométrica o de forma tanto hacia los reactivos y productos como a los estados de transición.

Otros: recientemente se están aprovechando las zeolitas como soporte de fertilizantes, drogas medicinales y para capturar desechos radioactivos.

En la Tabla 3 se presenta un resumen de las aplicaciones de estos interesantes materiales:

Tabla 3 Aplicación industrial de las zeolitas ⁽¹⁰⁾

ADSORCIÓN
Purificación: ❖ Endulzamiento de gases (remoción de azufre del gas natural). ❖ Purificación de gases industriales (adsorción de CO₂ y agua). ❖ Descontaminantes ambientales: ▪ Adsorción de NO_x y SO_x provenientes de la combustión de gasolinas. ▪ Eliminación de compuestos orgánicos de residuales industriales y aguas superficiales (BTX, etilbenceno). Separación: ❖ Parafinas lineales de ramificadas, Xilenos y Olefinas.
INTERCAMBIO IÓNICO
❖ Ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Ca⁺² y Mg⁺²). ❖ Eliminación de iones NH₄⁺ de aguas servidas y de metales pesados de residuales industriales. ❖ Soporte de fertilizantes y drogas medicinales. ❖ Soporte de microbicidas de amplio espectro (Ag y Zn).
CATALIZADORES Y SOPORTES DE CATALIZADORES
❖ Craqueo catalítico. ❖ Hidrocraqueo e Hidroisomerización. ❖ Transformación de metanol en gasolina. ❖ Alquilación, Isomerización de aromáticos C₈ y Polimerización.

3.3.5 *Mecanismo de síntesis de las zeolitas*

Las zeolitas sintéticas son obtenidas partiendo de soluciones acuosas típicas de hidróxido de sodio, aluminato de sodio y silicato de sodio, homogéneas y de composición adecuada.

La naturaleza de la zeolita obtenida queda determinada por las condiciones de la síntesis, como lo son: concentraciones de los reactivos, el pH, el tiempo, la temperatura, la naturaleza, y la concentración de los promotores que se introduzcan⁽¹⁰⁾.

Para producir una zeolita del tipo deseado, se requiere seguir una serie de pasos que envuelven como etapas intermedias la formación de un hidrogel de aluminosilicato y su posterior cristalización, pero siempre bajo condiciones cuidadosamente controladas⁽¹¹⁾.

La síntesis se realiza a partir de tres soluciones acuosas: hidróxido de sodio, (NaOH), aluminato de sodio ($\text{NaAl}(\text{OH})_4$) y silicato de sodio (Na_2SiO_3); estas soluciones son típicamente transparentes y fluidas. Se mezclan el hidróxido de sodio con el aluminato de sodio hasta homogeneizar la solución, luego se va añadiendo la solución de silicato a la mezcla, proceso que se efectúa lentamente notándose que la solución resultante se pone turbia y el líquido se vuelve gelatinoso y viscoso, es decir, se forma el gel⁽¹¹⁾.

Durante la cristalización del gel, los iones Na, los componentes aluminato y silicato se acomodan paulatinamente y tienden a formar la estructura ordenada de un cristal, lo cual se debe a la depolimerización del gel debido a los iones hidroxilo (OH) presentes en la mezcla reactiva. A continuación comienza la formación de núcleos, que sirven de base para que se formen los cristales grandes de zeolitas durante el periodo 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 micras.

Esta secuencia se ilustra esquemáticamente en la figura 1 ⁽¹¹⁾:

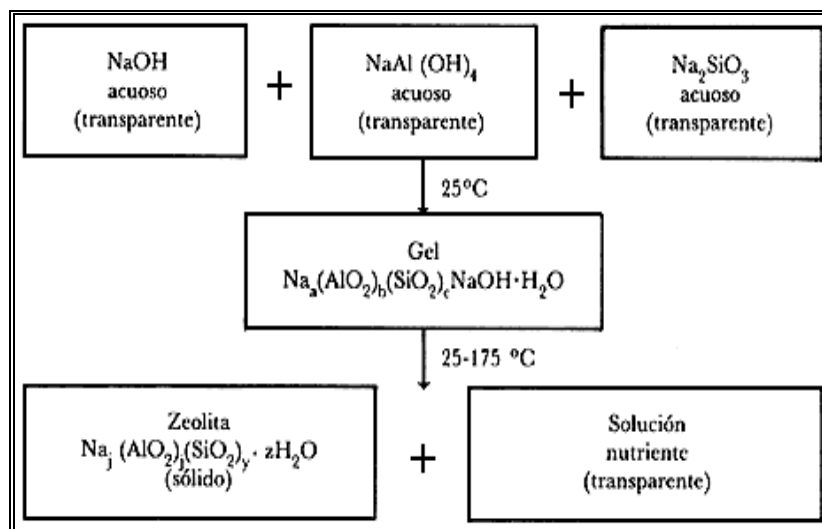


Figura 1 Síntesis de Zeolita.

2.4 Zeolita ZSM-5

Las zeolitas de estructura tipo ZSM-5 son sólidos de poros mediano (de 5 a 6 Å 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 silicio (Si/Al comprendida entre 15 e infinito). Estas zeolitas tienen 96 tetraedros por celda unitaria y la unión de cinco tetraedros forma entonces la unidad de construcción T_8O_{16} . Según la clasificación estructural de Meier dicha zeolita pertenece al grupo $C_5.T_1$ y presenta la siguiente fórmula empírica por celda unitaria:



Desde el punto de vista estructural, esta Zeolita comprende en su construcción un número infinito de estructura intermedia y se hace a partir del ensamblaje de unidades de ocho (8) ciclos de cinco (5) tetraedros, mostrado en la figura 2.a La misma se une a través de sus bordes para formar cadenas, como puede observarse en la figura 2.b, las cuales al combinación de estas láminas características de las zeolitas pentasil, figura 2.c. La combinación de estas láminas Conducen a la estructura tridimensional de la zeolita ⁽¹¹⁾.

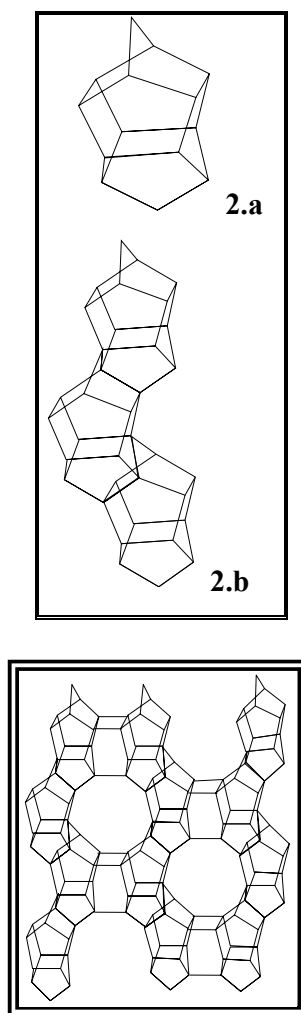


Figura 2. Estructura Característica de la Zeolita ZSM-5: **(a)** Unidad de 8 ciclos de tetraedros; **(b)** Cadenas; **(c)** Láminas

La zeolita, en función de la relación Si/Al, presentará los siguientes de celda unitaria:

$$a = 20,10 - 20,07\text{\AA} \quad b = 19,90 - 19,86\text{\AA} \quad c = 13,40 - 13,36\text{\AA}$$

2.4.1 Estructura de la ZSM-5

La combinación de las láminas conduce a la estructura tridimensional del sólido, en caso de la zeolita ZSM-5, se realiza de manera que existe una relación de inversión por centro de simetría entre todas las láminas vecinas. La estructura resultante es de simetría ortorrómbica y/o monoclinica, la cual presenta dos sistemas de canales elípticos que se entrecruzan, uno rectilíneo y otro sinusoidal, a los cuales se ingresa por estructuras formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno de diámetro cercano a los 6 Å.

Los anillos de diez átomos de oxígeno regulan la entrada a los canales, los cuales poseen un diámetro efectivo que se encuentra entre los que posee la zeolita A y la Faujasita. Los canales en zig-zag presentan dimensiones comprendidas entre 5.1 y 5.7 Å, mientras que las dimensiones de los canales es de 9Å y el total vacío resultante ocupa alrededor del 33% del volumen del cristal ⁽¹⁰⁾.

Los cationes de compensación presente en éstos sólidos son móviles y pueden ser intercambiados por otros (mono o trivalentes). El sistema poroso de la zeolita ZSM-5 es presentado en la figura 3.

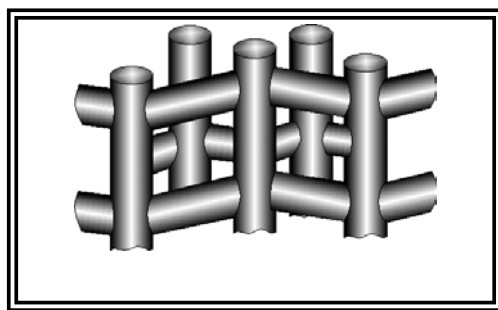


Figura 3 Sistema de Canales de las Zeolita ZSM-5 ⁽¹¹⁾

2.4.2 Selectividad de la ZSM-5

La ZSM-5 es una zeolita que por su estructura particular tiene una selectividad de forma capaz de discernir diferencias muy pequeñas entre un grupo de moléculas, distinción que para otras zeolitas sería imposible. Presenta canales interconectados más o menos elípticos y con aberturas de 5,1 a 5,6 Å, o sea que difieren de las zeolitas de poros grandes como las faujasitas o la mordenitas así como de poro pequeño como la heroinita o la zeolita A.

Debido a las propiedades de esta zeolita se abrió un sin número de posibilidades de uso industrial, en la tabla 4 se presentan algunas de estas aplicaciones:

Tabla 4 Aplicaciones industriales de la ZSM-5

TIPO DE ZEOLITA	ÁREA	CONTAMINANTE REMOVIDO	AÑO	REF.
ZSM-5-31 ZSM-5-88	Adsorción	Cromatos	2004	12
ZSM-5-31 ZSM-5-88	Adsorción	Benceno Tolueno Xileno	2000	14

2.5 Zeolita como adsorbente

Como las zeolitas deshidratadas tienen estructuras porosas muy abiertas, poseen áreas superficiales internas extensas y son capaces de adsorber grandes cantidades de sustancias aparte del agua. Los tamaños de anillos de las ventanas que conducen al interior de las cavidades determinan el tamaño de las moléculas que pueden ser adsorbidas. Una zeolita individual tiene una capacidad de tamizado altamente específica que puede ser aprovechado para la purificación o la

separación. Esto se observó por primera vez ya en 1932, con la zeolita chabazita, cuando se vio que adsorbía y retenía moléculas pequeñas como ácido fórmico y el metanol, pero no adsorbía benceno ni moléculas más grandes. La chabazita ha sido utilizada comercialmente para absorber emisiones contaminadas de SO₂ de las chimeneas. De manera similar, la apertura de poros de 4,10 Å de zeolita A, determinada por un anillo de 8 miembros (mucho más pequeño que el diámetro de la cavidad interna de 11,4 Å) puede admitir una molécula de metano pero excluye una molécula de benceno, más grande ⁽¹²⁾.

Es posible “ajustar” la apertura del poro de una zeolita para lograr la adsorción de moléculas específicas. El método consiste en cambiar el catión de compensación. Este método puede servir para modificar la zeolita A de modo que se separe los hidrocarburos de cadena ramificada, cíclicos de los alcanos de cadena lineal (parafinas). Por ejemplo, cuando los iones Na⁺ son reemplazados por iones Ca⁺, la apertura efectiva aumenta, pero después de haber sustituido aproximadamente un tercio de los iones Na⁺ por Ca⁺ es posible absorber muchos alcanos de cadena lineal; en cambio, todos los hidrocarburos de cadena ramificada, cíclicos y aromáticos quedan excluidos porque sus diámetros de sección transversal son muy grandes. Este proceso puede ser útil en la industria para separar los hidrocarburos de cadena lineal larga requeridos como materia prima en la manufactura de detergentes biodegradables. La gasolina también puede mejorarse por eliminación de los alcanos constituyentes de cadena lineal y bajo octanaje que produce detonación (golpeteo): pequeñas explosiones que dañan los motores ⁽¹²⁾.

2.5.1 Zeolitas naturales modificadas con surfactante

Los surfactantes son moléculas orgánicas que poseen propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas debido a que tienen una región polar (grupo funcional cargado) y otra no polar (cadena de hidrocarbono), respectivamente. Los surfactantes catiónicos tienen un grupo funcional cargado positivamente unido a una molécula de un hidrocarburo; por ejemplo, el hexadeciltrimetil amonio (HDTMA) es un

hidrocarburo con una cadena de 16 carbonos con un grupo trimetil amonio, el cual esta cargado positivamente.

En solución acuosa las moléculas del surfactante se pueden asociar formando agregados que contienen entre 50 a 100 moléculas del surfactante ⁽¹³⁾, que se conocen como micelas. Este proceso de agregación ocurre a la concentración micelar crítica (CMC) que es característica de cada surfactante. En las micelas la parte hidrofóbica del surfactante esta ubicada en el interior, mientras que la parte hidrofílica esta orientada hacia el exterior de la misma según Hunter en 1993⁽¹⁴⁾. Las moléculas del surfactante se pueden adsorber en la interfase sólido-líquido o líquido-líquido, modificando la carga y el carácter hidrofóbico/hidrofílico de la interfase. Dependiendo de la naturaleza del sólido, su superficie puede ser hidrofóbica como el AgI o bien hidrofílica como la zeolita natural.

La molécula del surfactante catiónico no puede desplazar fácilmente al agua de la superficie hidrofílica de la zeolita que esta cargada negativamente ⁽¹³⁾. Cuando la carga superficial de la zeolita es baja, la molécula del surfactante se adsorbe sobre la superficie de la zeolita gracias a la atracción electrostática entre la superficie de la zeolita (cargada negativamente) y el grupo funcional del surfactante (cargado positivamente). Dependiendo de la cantidad de surfactante adsorbido, la superficie de la zeolita esta cubierta parcial o totalmente por una sola capa de moléculas de surfactante con la cadena de hidrocarburo orientada hacia la solución. Esta monocapa se le conoce como hemimicela. De esta forma el carácter de la superficie de la zeolita se cambia de hidrofílica a hidrofóbica. Gracias a esta característica se pueden adsorber compuestos hidrofóbicos tales como compuestos orgánicos poco solubles y no ionizables.

A cargas superficiales altas, el número de moléculas de surfactante adsorbido es muy elevado, ocasionando que las moléculas adsorbidas estén muy cerca unas de otras. En estas condiciones las moléculas del surfactante se pueden adsorber gracias a interacciones de tipo van der Waals que ocurren entre la cadena de hidrocarburo del surfactante adsorbido y la cadena del hidrocarburo del surfactante en solución. El grupo funcional del surfactante queda orientado hacia a la solución acuosa, haciendo que la superficie de la zeolita sea aniónica en lugar

de catiónica⁽¹³⁾. De esta forma la superficie de la zeolita modificada esta cargada positivamente y se pueden adsorber aniones tales como fluoruro, selenato, selenito, bicromato y cromato.

La superficie de la zeolita natural se puede modificar adsorbiendo un surfactante catiónico y dependiendo de la cantidad de surfactante adsorbido, la superficie puede ser hidrofóbica, aniónica o ambas.

Varios investigadores^(12, 13, 14, 15, 16) modificaron la zeolita natural adsorbiendo un surfactante catiónico en su superficie externa que balancea las cargas de la esta superficie, a estos novedosos adsorbentes se les denomina Zeolitas Modificadas con Surfactante.

Los surfactantes más usados son aminas cuaternarias, especialmente el bromuro de hexadeciltrimetil amonio (HDTMABr). El tamaño de las moléculas de estos surfactantes impide que penetren los canales o cavidades de las estructura de la zeolita y por esto, las moléculas del surfactante se intercambian cuantitativamente e irreversiblemente sobre los sitios catiónicos ubicados en la superficie externa⁽¹²⁾. Esto hace que la zeolita modificada sea estable y conserve su capacidad de intercambio aniónico en la regeneración de la misma. Las zeolitas modificadas se han aplicado en la remoción de algunos aniones metálicos y compuestos orgánicos no disociados; por ejemplo, cromato y benceno⁽¹⁴⁾.

La velocidad global de intercambio en las zeolitas naturales es un proceso muy lento porque es controlado por el transporte intraparticular de los cationes que ocurre en los canales y cavidades de las zeolitas. Esto ha limitado seriamente la aplicación de las zeolitas naturales en el ámbito industrial. En el caso de las zeolitas modificadas la velocidad global de adsorción no depende del transporte intraparticular porque los sitios hidrofóbicos o aniónicos donde ocurre la adsorción, están en la superficie externa de la zeolita. Se considera que ésta puede ser una ventaja importante de la zeolita modificada.

Es importante mencionar que actualmente se están investigando y desarrollando sólidos a base de arcillas modificadas con surfactantes, las cuales se conocen como organoarcillas. Estos materiales adsorbentes novedosos se preparan de la misma forma que las zeolitas modificadas, adsorbiendo un surfactante catiónico

en la superficie de la arcilla. Las organoarcillas se emplean industrialmente en la remoción de sustancias aceitosas en aguas residuales según Alther en el 2002.

A continuación se presenta una tabla con algunos de los trabajos mas recientes de zeolitas modificadas:

Tabla 5 Aplicaciones industriales de las zeolitas modificadas como materiales absorbentes

TIPO DE ZEOLITA	MODIFICACIÓN	CONTAMINANTE REMOVIDO	CANTIDAD REMOVIDA	AÑO	REF.
Clinoptilonilita	HDTMA	virus bacterias (bioremediación)	99% 100%	2002	16
Heulandita Clinoptilolita	Octadecil dimetil bencil amonio (ODBA) ²	Micotoxinas	2meq/100g	2003	11
Kaolinita	Térmica	Manganeso	No reporta	2004	35
ZSM-5 MCM-41	HDTMA	Benceno Tolueno Xileno	No reporta	2004	14
Clinoptilonilita	HDTMA	Cromatos percloroetileno	85%	2000	15
Ferrierita ZSM-5 Beta Y	Amonio cuaternario(NH ₄ ⁺), protones H ⁺	Arsenato	No reporta	2004	42
Clinoptilolita ZSM-5-88 ZSM-5-31	CPB	Cromatos	641mmol/Kg 251mmol/Kg 88mmol/Kg	2004	44

2.5.2 *Uso de materiales modificados con surfactantes en remediación ambiental*

La utilización de arcillas modificadas con surfactantes como material adsorbente de compuestos orgánicos presentes en aguas ha sido un área de mucho interés y estudio por parte de muchos investigadores^(13, 14, 17).

Las arcillas naturales, tales como esmectita, que poseen una elevada capacidad de intercambio catiónico, puedan ser modificadas por surfactantes catiónicos, tales como HDTMA sólido que viene siendo utilizados, para la remediación de contaminantes ambientales, dado que la estructura de placas (bidimensionales) que poseen estos materiales, no les impide la adsorción de las moléculas de surfactante en las capas internas, como en la superficie externa.

Las zeolitas son materiales que poseen estructuras a manera de jaulas, con áreas superficiales internas y externas por encima de 100 m²/g y capacidades de intercambio catiónico de varios miliequivalentes/Kg. En alguna extensión la química superficial de las zeolitas es semejante a la de las arcillas esmectíticas. Sin embargo, las zeolitas naturales pueden encontrarse como partículas de tamaño milimétrico o de mayor tamaño y están libres del comportamiento de contracción-dilatación fenómeno que presentan las arcillas. En ese sentido podemos afirmar que las zeolitas exhiben características hidráulicas superiores y son adecuadas para el uso de procesos de filtración, propiedades que pueden ser útiles para aplicaciones ambientales, tales como para la formación de barreras permeables que permitan controlar la velocidad de contaminantes en aguas subterráneas⁽¹³⁾.

Bowman^(17, 18) y colaboradores publicaron la obtención de órgano- zeolitas mediante la modificación de zeolitas naturales (Clinoptilolita) con surfactantes del tipo hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) (figura 4). Los materiales obtenidos presentan una capacidad de intercambio aniónica importante, por la formación de un complejo zeolita-surfactante en la superficie externa de los cristales zeolíticos. Estos materiales se han ensayado con éxito en la eliminación de los complejos aniónicos cromatos, selenatos y sulfatos, en aguas contaminadas. También han

sido utilizados en la eliminación de compuestos orgánicos como aromáticos y cloroformos.

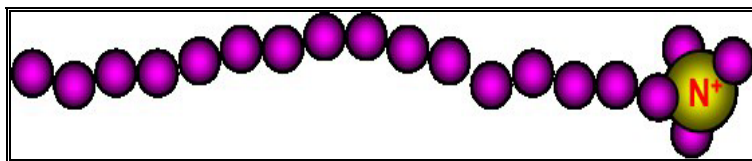


Figura 4. Molécula de HDTMA (hexadeciltetrametilamonio)

La combinación de estas órgano- zeolitas con capacidad de adsorción de cromatos y de zeolitas acondicionadas para intercambio irreversible de cationes Cr, aportan una solución valiosa al tratamiento de aguas residuales.

Ciertos autores han demostrado que contaminantes no iónicos (NOCs) encontrados comúnmente en aguas de desecho tales como: fenol, benceno y tolueno, pueden ser efectivamente adsorbidos sobre órgano-zeolitas preparadas a partir de zeolitas sintéticas del tipo ZSM-5 y zeolitas naturales, por intercambio con aminas cuaternarias del tipo bromuro de hexadeciltetrametilamonio y bromuro de n-cetilpiridinio.

Las investigaciones desarrolladas por Bowman referentes a la adsorción de HDTMA sobre zeolitas, señalan el intercambio de las moléculas de surfactantes con los cationes de compensación de carga sobre la superficie externa de la zeolita (figura 5). Así como la formación de un bicapa de moléculas de surfactante HDTMA, que permite invertir la carga sobre la superficie de la zeolita, de negativa a positiva, proporcionando sitios para el intercambio aniónico, como por ejemplo: cromatos. La monocapa de surfactante se forma si la concentración del mismo es igual o menor que su concentración micelar crítica (CMC). Si la concentración del surfactante en solución es excede la CMC, las cadenas hidrofóbicas de las moléculas de surfactante se asociarán para formar una bicapa o agregados hemimicelares. No obstante, la formación de estos agregados sobre la superficie puede ser considerada como análoga a la micelación en solución. Del mismo modo, los agregados hemimicelares, pudieran tener

diferentes capas y tamaños incluyendo bicapas, pequeñas micelas esféricas o multicapas

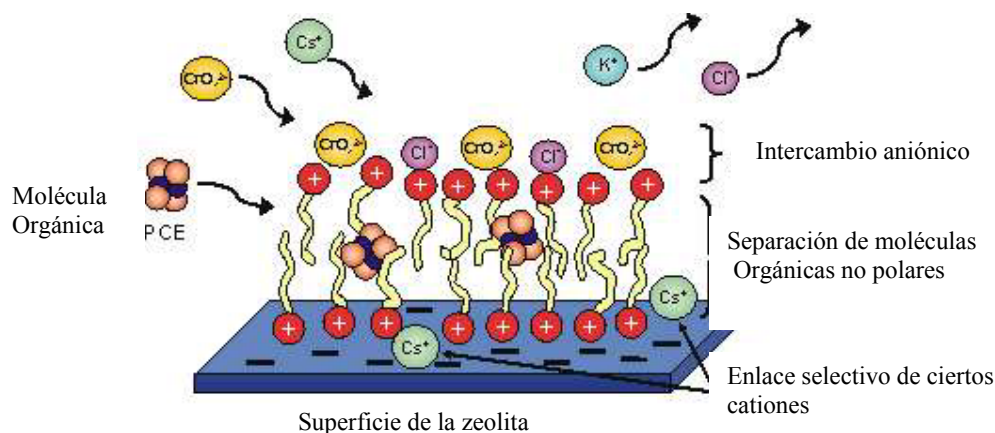


Figura 5.- HDTMA adsorbido sobre la superficie de una zeolita

Los resultados de las investigaciones publicadas por Bowman ⁽¹⁷⁾ demuestran mediante estudios de reflexión de rayos-X que la adsorción de HDTMA sobre otros minerales genera monocapas y bicapas de surfactante pero por mecanismos diferentes, las cuales poseen un espesor menor a dos veces el espesor de una monocapa de HDTMA. Estudios sobre la adsorción de HDTMA mediante espectroscopia Raman, sugieren que los grupos alquílicos de la cola del surfactante son más rígidos y menos fluidos que en la configuración de bi-capa. La gran densidad y la disminución de rigidez de la bi-capa permiten también reducir la capacidad de separación de HDTMA para ciertos solutos orgánicos no polares (figura 6).

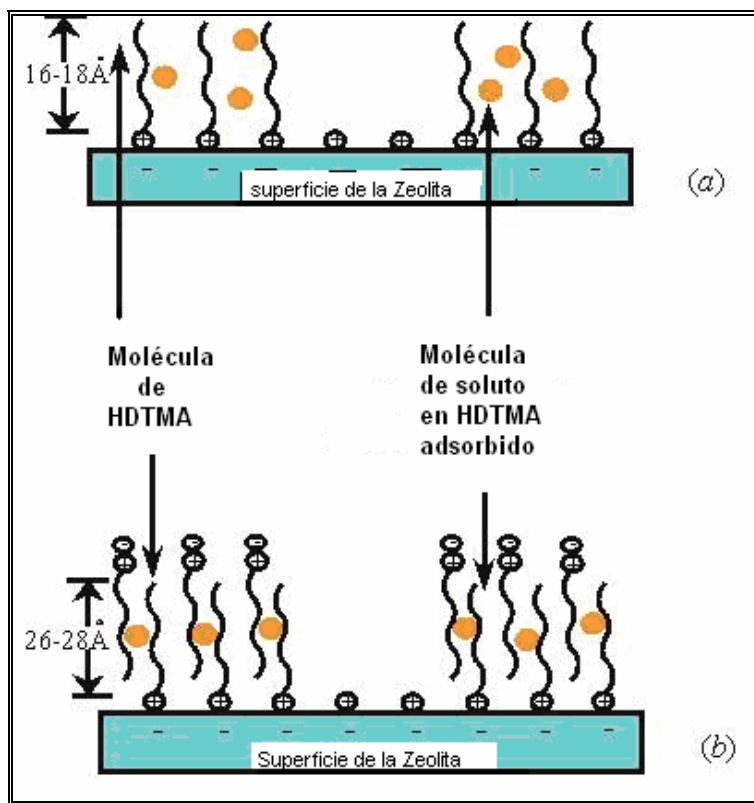


Figura 6. Diagrama sobre el espesor estimado de moléculas de HDTM adsorbido sobre la superficie de la zeolita como monocapa o bicapa.

Las zeolitas modificadas con surfactantes (ZMS) son capaces de adsorber simultáneamente aniones, cationes y moléculas orgánicas no polares. Las ZMS son estables en agua y en soluciones químicas fuertemente ácidas. Son fáciles de producir a bajo costo (450 dólares por tonelada) y representan una alternativa a otros medios adsorbentes como lo son las resinas de intercambio iónico y el carbón activado.

Por otra parte se ha demostrado ^(16, 19) que la ZMS es efectiva en la remoción de *virus y patógenos* de las fuentes de agua potable, entre esos se cita la *E. Colli*. Y el *Vibriun Colerae*, Los mecanismos para la remoción probablemente incluyen una combinación de sorción e inactivación de los patógenos. Los virus son pequeñas partículas con tamaños del orden de unos pocos nanómetros, generalmente tienen superficies cargadas negativamente, dependiendo del pH del

medio en el cual se encuentren. Los virus cargados negativamente pueden ser adsorbidos en las “cabezas positivas” de los grupos HDTMA que forman la bicapa en la zeolita modificada.

Ghiaci ⁽¹⁴⁾ y colaboradores emplearon zeolitas del tipos MCM-41, ZSM-5 y zeolitas naturales del tipo Clinoptilolita modificadas con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y bromuro de cetilpiridinio (CPB) para la remoción de cromato de soluciones acuosas. La máxima adsorción de cromato fue obtenida empleando la zeolita MCM-41.

Vujakovi y colaboradores, efectuaron estudios sobre zeolitas naturales del tipo Clinoptilolita intercambiada con sales de amonio cuaternario, incorporando una amina primaria de cadena larga (cis- 1-aminooctadecen-9 (oleylamina) a la superficie zeolítica. Evaluaron las propiedades de adsorción de aniones como HCrO_4^- , SO_4^{2-} y H_2PO_4^- .

Absalan y colaboradores desarrollaron un nuevo adsorbente para la separación y preconcentración de plata en soluciones acuosas. Un surfactante como el dodecilsulfato de sodio (SDS) fue soportado sobre la superficie de un sustrato de γ -alumina y agente acomplejante, 2-mercaptobenzotiazol (MBT), fue inmovilizado sobre el adsorbente alumina-SDS constituyendo un adsorbente del tipo MBT/SDS/ Al_2O_3 . La tiourea fue utilizada con eluente de los iones plata atrapados en la superficie del adsorbente. La detección se efectuó mediante la técnica de espectrometría de absorción atómica (AAS). Mediante la aplicación de este método se obtuvo un factor de preconcentración de 100. Se introdujeron 200 mL de 50 ng/mL de Ag^+ en la columna, los cuales se eluyeron con 2 mL de tiourea. La desviación estándar relativa (RSD) obtenida para una población de 10 muestras fue del orden de 1,59 %.

2.6 El fenómeno de adsorción

La adsorción es un fenómeno dinámico que está contrarrestado por la desorción. El equilibrio adsorción-desorción se establece entre la interfase y/o las fases líquidas, pero típicamente está muy desplazado hacia la adsorción en la interfase donde el surfactante posee una energía libre menor ⁽²⁰⁾. En consecuencia se llega muy rápidamente a una saturación de todo el espacio disponible a la interfase, lo que resulta en lo que se llama una monocapa. En tal monocapa las moléculas de surfactantes están arregladas en forma geométrica apropiada (de acuerdo a su orientación polar-apolar y a las atracciones o repulsiones). Cuando se produce una monocapa, todo ocurre como si la interfase estuviera recubierta por una fina capa de material. Por ejemplo, una capa de surfactante catiónico adsorbido en la interfase entre la solución acuosa y una superficie metálica, está orientada con la cabeza hacia el metal (por atracción electrostática); en consecuencia las colas apolares de las moléculas adsorbidas producen una capa hidrófoba que protege el metal del medio acuoso por un proceso llamado hidrofobación. Tal hidrofobación se utiliza en la flotación de minerales o en la inhibición de la corrosión.

Cuando se expone la superficie de un sólido a una atmósfera de una especie gaseosa, puede observarse que en la interfase comienza a concentrarse moléculas del gas. Este fenómeno se conoce como adsorción del gas sobre el sólido, denominándose al sólido adsorbente y al gas adsorbato. Las moléculas adsorbidas están vinculadas a la superficie por enlace de adsorción de mayor o menor fuerza, pudiéndose distinguir dos casos límite:

a-. Fisisorción o adsorción física debida a las fuerzas de interacción electrostática, tipo Van der Waals. Este tipo de adsorción es poca específica, ocurriendo en cualquier sistema gas-sólido. Puede compararse a la condensación del adsorbato sobre la superficie del sólido.

b-. Quimisorción o adsorción química, causada por fuerzas comparables a los enlaces químicos. Es muy específica y puede ser interpretada como una reacción con formación de algún tipo de compuesto superficial.

Por su naturaleza, cabe esperar que la quimisorción se limite a una monocapa de moléculas adsorbidas, mientras que la fisisorción puede ocurrir en multicapas.

La adsorción de un gas sobre un sólido de área superficial dada, depende de la temperatura y de la presión parcial del gas. Puede establecerse una relación matemática, que describe la adsorción:

$$C = f(T, P), \quad (2)$$

donde c representa la cantidad adsorbida, T la temperatura y P la presión parcial del gas. Por lo general, c se expresa en unidades de peso o de volumen de adsorbato por unidad de masa de adsorbente. Por razones de conveniencia experimental se acostumbra a determinar las isothermas de adsorción:

$$C = f(P)_T, \quad (3)$$

a varias temperaturas.

Existen diversos modelos teóricos que intentan describir la adsorción, proponiendo varias isothermas empíricas, entre las que cabe señalar:

❖ *Isothermas de Langmuir:*

$$\theta = \frac{bp}{bp + 1}, \quad (4)$$

donde $\theta = c / c_m$ corresponde a la fase de superficie recubierta (c_m es la cantidad necesaria para formar una monocapa) la constante b es la característica del sistema gas-sólido y depende de la temperatura. Esta isoterma fue propuesta por I. Langmuir y el modelo en que se fundamenta postula que:

- Solo se forma una monocapa.
- El calor de adsorción es independiente de θ
- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas.

Tales postulados lo convierten en un modelo ideal, que no se cumple en la mayoría de los casos reales

❖ *Isoterma BET:*

$$\theta = \frac{kx}{(1-x)\{1+(k-1)x\}}, \quad (5)$$

donde $X = P/P_0$ es la presión del adsorbato y K es una constante relacionada con la energía de adsorción. Esta isoterma fue derivada por Brunauer, Emmet y Teller en 1938 y su aplicabilidad a numerosos casos reales se comprobó de inmediato. Ello es debido a que toma en cuenta la adsorción en multicapas, por lo cual su uso se restringe a la fisisorción.

❖ *Isoterma de Freundlich:*

$$\theta = AP^{\frac{1}{m}}, \quad (6)$$

siendo A una constante empírica que depende de la temperatura y m un número mayor de la unidad. Inicialmente fue desarrollado a partir de estudios de adsorción en soluciones, pero se comprobó su aplicabilidad en estudios de adsorción de gases sobre sólidos. En caso de adsorción relativamente fuerte, se ajusta bien a los datos experimentales para valores intermedios de θ . Esta isoterma supone una variación exponencial del calor de adsorción con el grado de recubrimiento.

❖ *Isoterma de Temkin:*

$$\theta = B \ln(KP), \quad (7)$$

Siendo B y K constantes de la temperatura. A semejanza de la anterior, esta isoterma se ajusta bastante bien a muchos casos reales para valores intermedios de θ , aunque se diferencia de ella porque predice una variación lineal del calor de adsorción con el grado de recubrimiento.

2.7 Empleo de surfactante en la preparación de órgano-zeolitas

¿Qué es un surfactante?

El término surfactante es un anglicismo derivado de la definición técnica “Surface Active Agent”, la cual da cuenta de la característica primordial de este tipo de compuestos: su actividad superficial. “Termodinámicamente los surfactantes o emulsificantes son sustancias que, presentes en un sistema en pequeñas cantidades, tienen la propiedad de absorberse sobre la superficie o interfase del sistema y alterar de forma significativa las tensiones superficiales o interfaciales...”

Los surfactantes son sustancias cuyas moléculas poseen a la vez un grupo polar y un grupo no polar. El grupo polar es en general un grupo funcional que contiene heteroátomos como O, S, N o P; los grupos polares más comunes son los grupos: carboxilato, sulfonato, sulfato, amonio y fosfato. Los grupos hidroxilo y éter deben tener un cierto orden de multiplicidad para producir un grupo polar apropiado (poliol, poliéter).

En cuanto al grupo apolar es en general una cadena hidrocarbonada de tipo alquilo ó alquil-arilo que posee por lo general entre 12 y 20 átomos de carbonos.

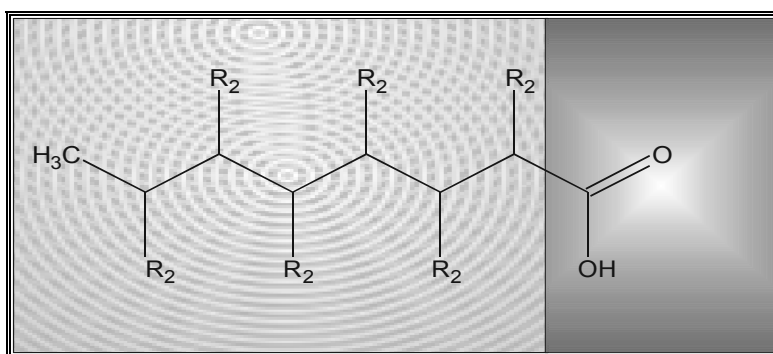


Figura 7 Surfactante de cadena hidrocarbonada y su grupo polar y no polar

A esta categoría pertenecen los jabones o carboxilatos, los alquilbenceno sulfonatos (detergentes en polvo), el dodecil (éster) sulfato (agente espumante más corriente) y los xantatos (agentes colectores para flotación de minerales). Estos son los surfactantes más importantes desde el punto de vista de la producción ya que representan más del 50% del total.

Después de los surfactantes aniónicos, los más importantes son los surfactantes no-iónicos. Estos surfactantes no producen iones cuando se encuentran en solución acuosa y sus grupos polares son del tipo polialcohol y/o poliéter (poli-óxido de etileno o de propileno). Los esteres de ácidos grasos, dietanolamidas de ácidos grasos, son ejemplos de este tipo de surfactante. Las propiedades hidrofóbicas provienen de la presencia de la cadena carbonada y el carácter hidrofílico de la tendencia que poseen los átomos de oxígeno de la molécula a formar puentes de hidrógeno con el agua.

Los surfactantes no-iónicos son buenos detergentes, humectantes y emulsionantes. Algunos poseen excelentes propiedades espumantes. Otros presentan muy bajo nivel de toxicidad y se utilizan en la fabricación de fármacos, cosméticos y alimentos. Existen numerosos tipos de surfactantes no-iónicos, sin embargo, el mercado lo dominan los productos etoxilados, aquellos donde el grupo hidrofílico es una cadena de polióxido de etileno fijada por la función hidroxilo o amina.

Dentro de los productos etoxilados encontramos los surfactantes no-iónicos del tipo alquilfenol etoxilado y alcoholes etoxilados.

Los productos comerciales corrientes son los octil, nonil y dodecilfenol etoxilados con 4 a 40 grupos óxido de etileno. En los detergentes, se prefieren los octil y nonilfenoles con 8-12 grupos de óxido de etileno. Si se colocan menos de 5 grupos óxido de etileno se obtienen agentes antiespumantes y detergentes o dispersantes liposolubles. Entre 12 y 20 grupos de etileno se obtienen agentes humectantes emulsionantes.

Los alcoholes lineales, con cadenas hidrocarbonadas desde C_{12} hasta C_{16} se utilizan para fabricar los éster-sulfatos empleados como detergentes o agentes espumantes en los champúes, las pastas dentífricas y los productos lavaplatos. Además se les utiliza cada vez más como grupo lipofílico en los surfactantes no-iónicos que no contienen benceno ya que la industria trata de eliminar el núcleo aromático de la molécula de surfactante. Se ha demostrado que éste presenta propiedades cancerígenas y produce contaminación ambiental ^(21, 22, 23).

Los alcoholes etoxilados se pueden fabricar por hidrogenación moderada de ácidos grasos naturales o por métodos de síntesis orgánica.

Los surfactantes no-iónicos son mucho menos sensibles a los electrolitos que los surfactantes aniónicos y por tanto pueden usarse en medio salino, particularmente en agua dura que contiene iones bivalentes calcio y magnesio.

Los surfactantes catiónicos son aquellos que se ionizan en solución e imparten carga positiva a la interfase a la cual están adsorbidos. Los compuestos de amonio cuaternario son los ejemplos más representativos de este tipo de surfactante.

Los surfactantes anfóteros son una clase especial de compuestos que contienen en la misma molécula tanto un grupo ácido como uno básico, o en otras palabras, son portadores tanto de grupos aniónicos como catiónicos. La molécula estará entonces cargada positiva o negativamente, dependiendo de las condiciones del medio. Ejemplos de ellos son los aminoácidos de cadena larga que tienen a la vez una carga positiva y una carga negativa. Se usan exclusivamente en aplicaciones especiales que justifican su costo.

En general los surfactantes poseen dos propiedades fundamentales. Son capaces de ubicarse en una interfase según el fenómeno llamado adsorción, y también son capaces de asociarse para formar polímeros de agregación llamados micelas.

Cuando una molécula de surfactante se ubica en forma orientada en una interfase o una superficie, se dice que se adsorbe. La adsorción es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer parcial o totalmente su doble afinidad. Tal adsorción ocurre también cuando una sola afinidad está satisfecha como en el caso de la adsorción en la superficie aire-agua o líquido-sólido.

En presencia de una interfase entre un sólido y un líquido, la polaridad relativa del sólido y del líquido puede inducir al surfactante a adsorberse por la parte polar (cabeza) o por la parte apolar (cola). En presencia de un sólido, la adsorción puede también deberse a atracciones de tipo electrostático, y por tanto no está limitada a las sustancias surfactantes.

2.8 Micelas y concentración micelar crítica

Surfactante en sistemas acuosos formación de micelas

Cuando a una solución (acuosa por ejemplo) se le añade cada vez más surfactante, este comienza por adsorberse a las interfases disponibles, luego su concentración en forma monomolecular aumenta hasta que se forman las primeras micelas. La micela es una asociación o agrupación en el cual el surfactante alcanza una posición favorable ⁽²³⁾. En solución acuosa la fuerza motriz principal que favorece la formación de micelas es el efecto hidrófobo, es decir, la sustracción de la parte apolar del surfactante del contacto con las moléculas del agua y la formación un contacto más favorable desde el punto de vista energético con las partes apolares de otras moléculas de surfactante.

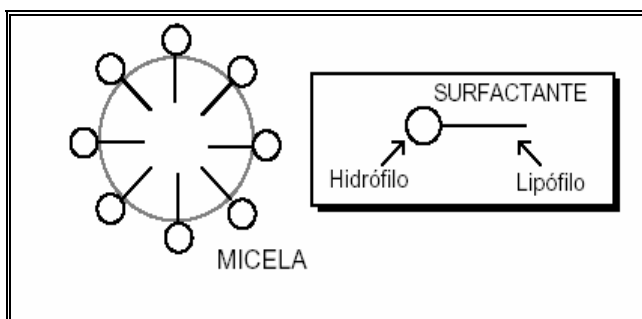


Figura 8 Micela

La micelización es entonces un tipo de microprecipitación en la cual el surfactante se sustrae parcialmente de la fase acuosa. La analogía con un fenómeno de precipitación está reforzada por el hecho de que la micelización se produce a una concentración particular (llamada "concentración micelar crítica" o CMC). Sin embargo es conveniente considerar una solución micelar como un coloide y no como una dispersión, ya que el tamaño de las micelas es del orden de 50 a 100 Å. Las soluciones micelares presentan propiedades relativamente similares a las soluciones de polímeros, otros coloides lipofílicos.

El fenómeno de la micelización se produce como un compromiso entre dos tipos de efectos: los efectos que tienden a favorecer la formación de una micela,

particularmente el efecto hidrófobo, que aumenta con el tamaño de la cadena hidrocarbonada del surfactante.

De otra parte, los efectos que tienden a oponerse a la formación de una micela, tal como la repulsión entre los grupos hidrofílicos, particularmente importante en el caso de surfactantes iónicos.

En medio acuoso las micelas pueden agrupar varias decenas y aún algunos centenares de moléculas; la dimensión y la geometría de estos conglomerados dependen esencialmente de la estructura del surfactante y del ambiente físico-químico según Mukerjee en 1977.

Se observa en el esquema de la Figura 9 que la estructura micelar satisface la doble afinidad de las moléculas de surfactante.

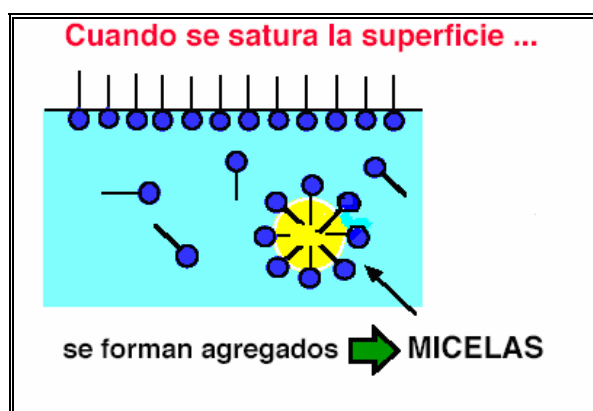


FIGURA 9: Micela: agregado de moléculas de surfactante

La concentración micelar crítica (abreviada CMC) corresponde a la transición entre dos zonas, no es en realidad un valor exacto, sino un cierto rango de concentración, que puede ser relativamente amplio si el surfactante es una mezcla de especies químicas notablemente diferentes entre sí.

La concentración micelar crítica, que se refiere a la zona de aparición de las primeras micelas, puede detectarse mediante numerosos métodos, ya que diversas propiedades presentan en esta zona una discontinuidad en su variación (Figura 9).

Los métodos más empleados se basan sobre la variación de la tensión superficial

(todos tipos de surfactantes) y de la conductividad electrolítica de las soluciones (sólo surfactantes iónicos). También se usa a menudo la variación del coeficiente osmótico, el cual está relacionado con el descenso crioscópico (del punto de congelación). En lo que concierne al presente trabajo, conviene destacar cuatro propiedades fundamentales:

1) Encima de la CMC, toda molécula adicional de surfactante se incorpora dentro de las micelas, y la concentración de surfactante en estado molecular "monomérico" o no asociado, queda prácticamente constante; sin embargo se debe destacar que el equilibrio monómero-micela es de tipo dinámico, es decir, que existe un intercambio permanente de moléculas entre las micelas y la fase acuosa .

2) La dimensión de las micelas (10-100 Å) y el número de moléculas por micela o número de agregación, depende del tipo de surfactante y del ambiente físico-químico (electrólito, solubilidad, temperatura).

3) Las tensiones superficial e interfacial de un sistema que contiene un surfactante puro no varían cuando la concentración de este último sobrepasa su CMC; en otros términos, se puede decir que un exceso de micelas no cambia en nada la actividad superficial o interfacial. Sin embargo, la magnitud de los fenómenos de solubilización micelar varía con la cantidad de micelas.

4) Debajo de la CMC, las propiedades termodinámicas de las soluciones de surfactante (presión osmótica, descenso crioscópico, etc.) siguen leyes ideales o regulares del mismo tipo que aquellas de las soluciones que contienen un soluto de gran dimensión molecular. Por el contrario, encima de la CMC se observa un comportamiento fuertemente no-ideal y una actividad casi constante; en ciertos casos extremos, se pueden aún obtener estructuras de tipo gel o cristal líquido, con apenas algunos porcentajes de surfactantes, lo que indica que existen interacciones muy fuertes.

2.8.1 Surfactantes Catiónicos

Surfactantes derivados de alquil amonios cuaternarios

Son compuestos cuyas moléculas en disolución se disocian, quedando el grupo activo cargado positivamente (catión), surfactantes que son mayoritariamente utilizados en los suavizantes para la ropa. Algunas sales de amonio cuaternario se utilizan como agentes desinfectantes en productos de limpieza doméstica e industrial. La dosis tóxica estimada corresponde a 30 mg/Kg., y la dosis potencialmente fatal (valor entre 1 y 3 g/Kg.) Pueden causar toxicidad sistémica con convulsiones.

Se obtienen si se cuaternizan las aminas primarias o secundarias por metilación exhaustiva con cloruro de metilo, removiendo el HCl formado con un álcali para desplazar el equilibrio. La reacción se realiza a 60-90 °C, a baja presión, en medio polar (agua, alcohol). A continuación se muestra la figura 10 de una reacción de una amina secundaria.

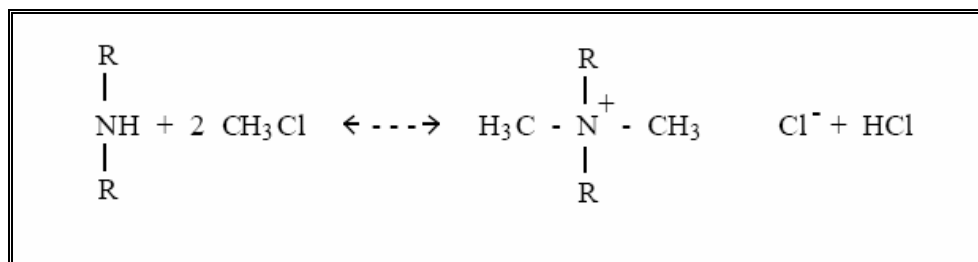


Figura 10 Reacción de una Amina Secundaria

Si se requiere un metil o etil sulfato, se debe cuaternizar una amina terciaria con dimetil o dietil sulfato (100-130°C). Este método permite producir aminas cuaternarias con por lo menos tres sustituyentes diferentes, como el bromuro de hexadecil trimetil amonio (HDTABr), el cual se prepara en el laboratorio por reacción de cloruro de hexadecil con la trimetil amina.

2.8.2 Surfactantes catiónicos a partir de petróleo

La disponibilidad de materia prima de origen petrolero (olefinas, parafinas, aromáticos) ha sido un factor importante en el desarrollo de nuevas vías de síntesis de aminas. El grupo lipofílico puede provenir de una alfa olefina ramificada (polímero de propileno) o lineal (Ziegler), o bien de una parafina. Varias compañías han desarrollado recientemente procesos de producción de aminas secundarias a partir de alfa-olefinas lineales, en medio sulfúrico ó fluorhídrico acuoso.

Los aromáticos derivados del petróleo se usan en la fabricación de halogenuros de benzalconio, que tienen un poder bactericida notable. En estas sustancias, uno de las cadenas alquil contiene un núcleo bencénico.

2.9 Técnicas de caracterización de las zeolitas

La presencia de impurezas amorfas y/o cristalinas puede alterar los procesos industriales en los cuales se utilizan zeolitas ⁽¹⁰⁾. La preparación de estos materiales, a través de métodos en los cuales se mantengan altos porcentaje de pureza y cristalinidad, aseguran que al utilizar dichos sólidos, los mismos tendrían las propiedades deseadas (tamaño de cristal, selectividad y estabilidad). Es por ello, que la síntesis y modificación de los sólidos, debe venir acompañada de una caracterización fisicoquímica completa de las muestras.

A continuación se describirán las técnicas de análisis que serán aplicadas en la presente investigación, caracterización de las zeolitas, en sus diferentes relaciones (Si/Al), antes y después de las modificaciones. Estas son; la difracción de rayos-X (DRX), adsorción física del nitrógeno (ASE), el análisis químico elemental, la espectroscopia infrarroja (IR) y la microscopia electrónica de barridos (MEB).

2.9.1 Difracción de rayos-X (DRX)

En la ciencia de los materiales la única técnica considerada como imprescindible es la Difracción de Rayos-X (DRX). Esta técnica es utilizada actualmente en diversos estudios de química analítica, tales como: equilibrio de fase, mediciones de tamaño de partícula, determinación de la orientación de un cristal o conjunto de orientaciones en un agregado policristalino, y fundamentalmente en la identificación de sustancias cristalinas^(10, 11).

En la mayoría de los casos siempre es posible obtener un patrón característico de rayos-X de una sustancia, que constituye su huella distintiva, lo que permitirá su identificación en su estado puro o como parte constituyente de una mezcla. Siendo las zeolitas sólidos cristalinos, las mismas presentan patrones de difracción de rayos-X característico, los cuales pueden ser utilizados en análisis de dos tipos:

- ❖ **Cualitativamente:** Para identificar la zeolita y detectar la existencia de otras formas cristalinas
- ❖ **Cualitativamente:** Para determinar el grado de pureza y/o cristalinidad, además de los parámetros de una celda unitaria

Aunque es una de las técnicas más utilizadas en la evaluación cuantitativa la difracción de rayos-X presenta el inconveniente de que dichas determinaciones se hacen en forma relativa, por comparación de las intensidades de ciertos picos de difracción de la zeolita en cuestión con las de una muestra patrón la cual se considera perfectamente pura y cristalina.

La interpretación de un patrón de difracción de rayos-X permite obtener información de la naturaleza (cristalinidad) de la muestra mediante la Ley de Bragg y la fórmula de las intensidades integrales. La ley de Bragg corresponde a:

$$\boxed{\lambda = 2.d_{hkl}\sin\theta} \quad (8)$$

Siendo λ la longitud de onda de la radiación de los rayos-X utilizada en el difractómetro, d_{hkl} la distancia entre los planos de reflexión, que presentan los

índices de Millar hkl en Å, mientras θ es un ángulo de la reflexión o línea característica, también conocido como ángulo de Braga.

La otra relación importante en la técnica DRX es la fórmula de las Intensidades Integrales, que permite el análisis cuantitativo de las fases presentes en las muestras. Esta fórmula correlaciona la intensidad del patrón de difracción de una fase particular con la concentración de ella en la misma.

$$I = \left(\frac{I_0 e^4}{m^2 c^4} \right) \left(\frac{\lambda^3 A}{32 \pi r} \right) \left(\frac{1}{v^2} \right) \left[|F|^2 p \left(\frac{1 + \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \left(\frac{e^{-2M}}{2\mu} \right) \quad (9)$$

Donde: **I** es la intensidad integrada por unidad de longitud de onda de una línea de difracción, **I₀** es la intensidad del rayo incidente, **e**, **m**, son carga y masa del electrón, **c** la velocidad de la luz, **λ** longitud de onda de la radiación incidente, **r** radio del difractómetro, **A** área de la sección transversal del rayo incidente, **v** volumen de la celda unitaria, **F** factor de estructura, **p** multiplicidad, **θ** ángulo de Braga, **e^{-2M}** factor de temperatura, **μ** coeficiente de absorción lineal.

2.9.2 Adsorción Física del Nitrógeno

Existen dos métodos que son utilizados en la determinación de la capacidad de adsorción de gases en superficies sólidas; el método volumétrico, en donde el volumen del gas adsorbido es determinado manométricamente y el método gravimétrico en el cual se determina la masa de gas adsorbido mediante una microbalanza⁽¹⁰⁾.

La adsorción física de gases, involucra diferentes métodos que permiten obtener información sobre las distintas propiedades de un sólido a través de la comprensión de los siguientes parámetros: área superficial, tamaño y volumen de los poros, tamaño de las partículas, densidad, etc.

Aunque pueden utilizarse diferentes adsorbatos, el más utilizado es el nitrógeno a la temperatura de estado líquido (-196°C). El uso de temperaturas bajas permite que las débiles fuerzas de adsorción tipo Van der Waals cobren importancia en el fenómeno, lo cual facilita las medidas experimentales⁽²⁴⁾.

Este método se lleva a cabo adsorbiendo una molécula sonda como N_2 sobre el sólido recién activado (desgasificado), es decir, liberar el sólido de cualquier agente extraño como el vapor de agua o moléculas de hidrocarburos, etc.; que ya vienen adsorbidas en su superficie tanto interna como externa. Esto se hace con el fin de lograr la saturación de la superficie y el llenado de todos los poros. Éste fenómeno ocurre debido a interacciones puramente electrostáticas, donde las moléculas del adsorbato se mantienen unidas a la superficie del sólido por fuerzas de Van der Waals, de manera tal que se llegue a la construcción de la isoterma de adsorción (volumen adsorbido acumulativo en función de la presión relativa creciente)⁽¹⁰⁾.

Existen 5 tipos diferentes que se presentan en la figura 12:

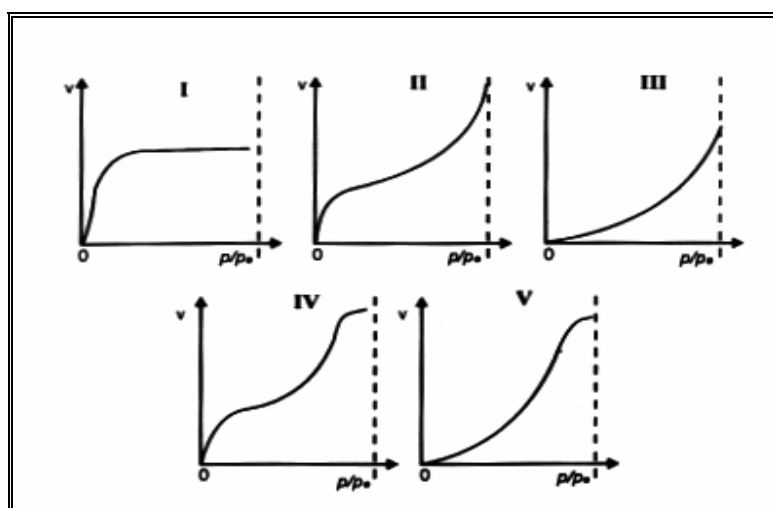


FIGURA 12 Clasificación de las isothermas de adsorción según Brunauer⁽¹⁷⁾

La adsorción en el espacio intracristalino regular de las zeolitas conduce a una isoterma de Langmuir (isoterma del tipo I en la clasificación de Brunauer), la cual indica la presencia de microporos ($\theta < 20 \text{ \AA}$) en el sólido⁽¹⁰⁾.

Los resultados que se obtienen a partir de una isoterma del tipo I, están ligados a las propiedades texturales de los sólidos microporosos. A partir de la ecuación de Langmuir se puede determinar el valor del área superficial del sólido y por

extrapolación de la parte plana de dicha isoterma hasta una presión relativa de cero, se obtiene el volumen microporosos del sólido⁽¹⁰⁾.

2.9.3 Espectroscopia Infrarroja (IR)

Aunque había sido utilizada previamente de estudio de algunas zeolitas no fue sino a partir de 1971 con la aparición de la correlación FKS propuesta por Flanigen y Col que la espectroscopía IR se generalizó como técnica de caracterización estructural de zeolitas, siendo hoy en día una de las más utilizadas para tal fin.⁽¹¹⁾

La interpretación de los espectros de IR se basó en el hallazgo de una correlación empírica entre los resultados estructurales obtenidos por DRX y las características de los espectros de infrarrojo. Aunque cada zeolita presenta un espectro típico, se encuentran características espectrales comunes para zeolitas de un mismo grupo estructural y conteniendo el mismo tipo de subunidades estructurales tales como doble anillos, agrupamientos poliédricos de tetraedros y aberturas de poros.

De acuerdo a la correlación FKS las vibraciones estructurales pueden clasificarse en:

- ❖ Vibraciones principales relacionadas a enlaces entre tetraedros las cuales son sensibles a la topología estructural y a la presencia de clusters de tetraedros simétricos. Es importante enfatizar que no se asignan vibraciones individuales para los grupos SiO_4 y AlO_4 . Las vibraciones se asignan a los grupos TO_4 y los enlaces T-O de forma tal que las frecuencia de vibraciones representan un promedio de la composición Si/Al y de las características del enlace del átomo central T.
- ❖ Vibraciones internas de los tetraedros TO_4 o unidades primarias de construcción de la estructura zeolítica, que son insensible a las modificaciones estructurales.

La utilización de la espectroscopía infrarroja en la zona de vibración estructural (300-1300 cm⁻¹) permite recabar información sobre:

- Modificaciones estructurales
- Relaciones Si/Al intrarreticular
- Cambio en el orden estructural
- Cuantificar la adsorción de elementos sobre la superficie del sólido

2.9.4 Análisis Químico Elemental (AQE)

Esta técnica proporciona la constitución elemental de los sólidos analizados de manera cualitativa y cuantitativa. Dicho análisis resulta de gran utilidad, ya que además de detectar trazas de elementos a concentraciones tan bajas como 1 ppm (utilizando para ello una fuente externa que provea luz de longitud de onda adecuada), permite realizar determinaciones aún en presencia de muchos otros elementos, independientemente del estado en que se encuentre la muestra ⁽¹⁰⁾.

La espectrofotometría de absorción atómica se basa en la ley de Lambert-Beer, la cual puede expresarse de la siguiente manera ⁽¹⁰⁾:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (10)$$

Donde:

A = absorbancia.

ε = coeficiente de absortividad molar

b = espesor de la celda (cm.)

c = concentración (g/l)

Como “ ε ” y “b” son valores constantes su producto es una constante por lo que, en la gráfica de absorbancia en función de la concentración, el valor de $\varepsilon \cdot b$ corresponde a la pendiente cuando la misma es una línea recta.

2.9.5 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopia electrónica es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización química y estructural de diversos materiales. Con ella es posible obtener información sobre la forma, el tamaño de grano, composición química, grado de cristalinidad e identificar las fases cristalinas de los materiales.

La microscopia electrónica en sus diferentes modos de trabajo es utilizada para la caracterización de la forma, estructura y composición de sólido. Los modos de trabajo más aplicados en los estudios de catalizadores heterogéneos son: Microscopia Electrónica de Transmisión, Difracción de Electrones y Microscopia Electrónica de Barrido.

Cualquier estudio por microscopia electrónica demanda del investigador un conocimiento previo y detallado de la muestra. Esto es, en primera instancia conocer las fases cristalinas presentes y el tamaño de los cristales, datos que se pueden obtener por DRX. En zeolitas la microscopia electrónica se ha utilizado en dos de sus formas; Microscopia Electrónica de Barrido (SEM, siglas en inglés), que se impuso rápidamente sobre la Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), al ofrecer imágenes valiosas, en cuanto a la morfología y relación entre las fases presentes, sin descartar la rapidez de preparación de las muestras ⁽²⁵⁾.

2.10 Cromatografía Iónica

En el presente trabajo se usará la técnica de cromatografía iónica para determinar la concentración de los iones nitrito y nitratos.

La cromatografía iónica es un método de medida cualitativo y cuantitativo basado en la separación de los diferentes iones que contienen una determinada disolución, haciéndolos pasar a través de una columna de separación intercambiadora de iones y midiendo la señal recibida en los diferentes tiempos de respuesta característica de cada ión.

En la cromatografía iónica de alta resolución, la separación de los iones tiene lugar gracias al proceso de cambio iónico entre la fase móvil y los grupos de cambio enlazados covalentemente a la fase estacionaria. La fase estacionaria es típicamente una resina de baja capacidad basada en poliestireno entrecruzado con divinilbenceno con un grupo funcional con carga fija (grupo amonio cuaternario para aniones y grupos sulfonato para cationes) y un contracatión asociado que hace a esta eléctricamente neutra.

Los componentes básicos de un cromatógrafo iónico con supresión química son los siguientes:

- ❖ La fase móvil es impulsada por una bomba a través del sistema cromatográfico a un caudal determinado.
- ❖ Las muestras son introducidas al sistema a través de una válvula de inyección mediante un bucle o lazo de volumen fijo.
- ❖ La muestra transportada dentro de la columna separadora por la fase móvil. La columna es la parte más importante del cromatógrafo, donde tiene lugar la separación de los distintos iones debido al intercambio de los contracatiónes de la fase estacionaria por los iones de la muestra y la diferente afinidad de estos por la fase estacionaria. Las características de la fase estacionaria vienen dadas por el tipo de soporte, el tamaño de poros, la capacidad de intercambio iónico y el tipo de grupo funcional.
- ❖ Después de la separación de los diferentes iones el efluente puede pasar directamente al detector o por el contrario a una segunda columna supresora. La alta conductividad de los ácidos minerales es detectada en presencia de la débil conductividad de la fase móvil.
- ❖ Después de la separación y en algunos casos supresión, se colocan detectores en la línea para la identificación y cuantificación de los diferentes iones. Existen dos tipos de detectores: universales como el de conductividad térmica que responde a todos los iones presentes en la solución y específicos (espectrofotométricos,

electroquímicos, etc.) que sólo responden a unos determinados iones

CAPITULO III

CAPITULO III

En esta sección se describe de manera general la metodología empleada para la realización experimental del presente trabajo, en el cual se siguieron cuatro pasos importantes para el logro de los objetivos. A continuación, se explica de forma secuencial la manera en la que se desarrollaron las experiencias.

PASO 1

3.1 Preparación de zeolitas ZSM-5 nanométricas de relaciones Si/Al de 20, 50 y 80

Las zeolitas se prepararon según el procedimiento de síntesis de Yue Cheng ⁽²⁶⁾, modificándose la cantidad de aluminato de sodio en cada caso, para obtener sólidos de distintas relaciones de Si/Al. El procedimiento empleado se describe a continuación:

- a. Se tomó una masa en gramos de hidróxido y aluminato de sodio.
- b. Se mezclaron las sales con un volumen de agua desionizada y se le añadió una solución de sílice.
- c. La solución resultante fue homogenizada, y posteriormente sometida a un proceso de envejecimiento con agitación continua, por un período de 12 horas.



FIGURA 12 Gel de síntesis en proceso de envejecimiento.

- d. Transcurrido el tiempo de envejecimiento se procedió a trasvasar la mezcla a un envase de teflón, el cual fue introducido en un reactor de acero inoxidable (autoclave), donde fue sometido a tratamiento hidrotérmico por 24 horas a temperatura de 180°C .

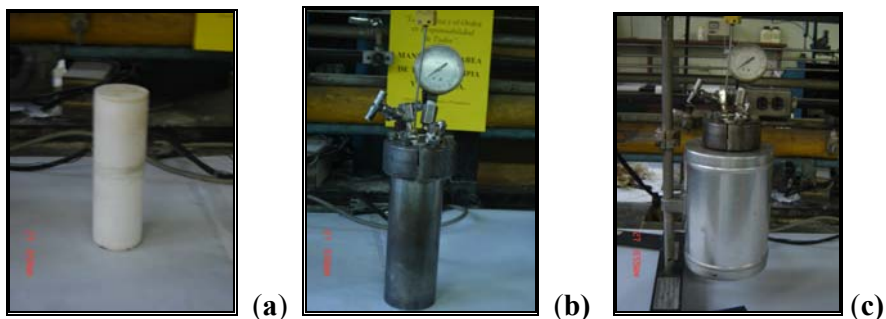


FIGURA 13 Envase de Teflon **(a)**, Reactor de acero inoxidable**(b)**, Manta térmica**(c)**.

- e. Luego del tratamiento hidrotérmico, se obtuvo un sólido en solución acuosa, el cual fue filtrado, lavado con agua desionizada, hasta obtener un pH neutro, posteriormente el sólido fue secado en el horno a 105°C .



FIGURA 14 Zeolita nanométrica sintetizada

3.2 Preparación de zeolitas ZSM-5 convencional de relaciones Si/Al 30 y 106

Con la intención de comparar el comportamiento de los sólidos nanométricos con los sólidos de tipo convencionales se prepararon zeolitas ZSM-5 con agente orientador siguiendo el método propuesto por Guth y Caullet⁽²⁷⁾.

A continuación se detalla el procedimiento seguido:

- a. Se prepararon tres soluciones:

Solución S1: constituida por una solución coloidal al 40 % de sílice en agua.

Solución S2: formada por una mezcla de aluminato de sodio en polvo (cuya composición es Al =25,7 % y Na =21,6 %) y NaOH disueltos en un volumen de agua.

Solución S3: preparada disolviendo bromuro de tetrapropilamonio en un volumen de agua que contienen de ácido sulfúrico al 98 %.

- b. Se agregaron lentamente y mediante agitación continua, las soluciones S2 y S3 en la solución S1, para formar el gel de síntesis.
- c. Se colocaron la mezcla de reacción (gel de síntesis) en una autoclave (reactor) con revestimiento interno de teflón a una temperatura de 170 °C durante 40 horas.
- d. Se lavó y filtró el sólido obtenido con agua destilada hasta pH neutro. Y posteriormente se seco en una estufa a temperatura inferior de 100°C por 24 horas.

3.2.1 Calcinación del sólido sintetizado

En esta etapa, la zeolita ZSM-5 convencional se sometió a un proceso térmico (calcinación) bajo un flujo constante de nitrógeno y aire comprimido, con la finalidad de eliminar el agente orientador de la estructura (bromuro de tetrapropilamonio). Esta calcinación se efectuó mediante las condiciones de operación mostradas en la siguiente figura 15:

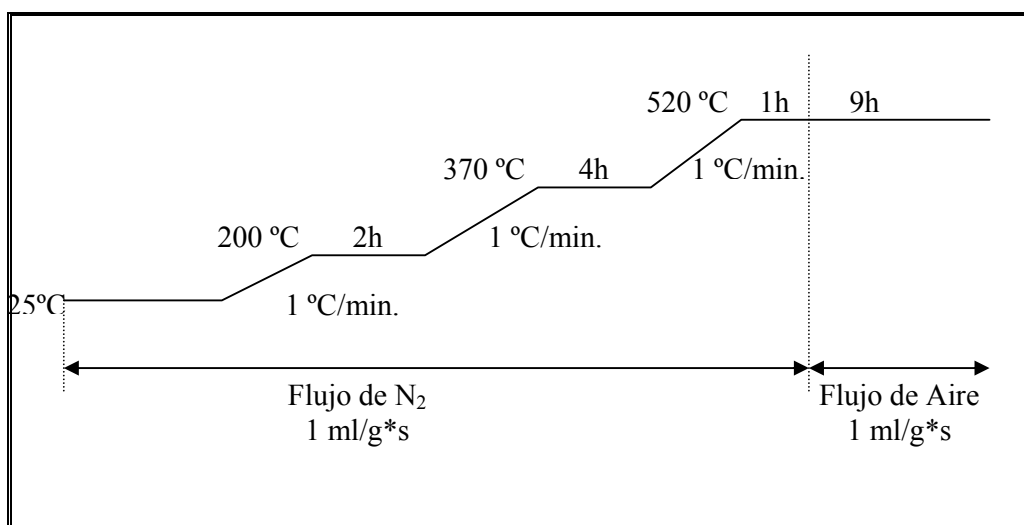


FIGURA 15 Esquema de calcinación para la zeolita Na-ZSM5

Los sólidos obtenidos en el paso 1 se caracterizaron por los métodos de; DRX, ASE, IR, AQE y MEB.

3.3 Caracterización de los sólidos sintetizados

Con el objetivo de obtener información detallada de las características físico-químicas de los sólidos preparados, se realizaron los siguientes análisis:

3.3.1 Difracción de rayos- X (DRX)

Para la determinación del tipo de estructura de cada uno de los sólidos sintetizados se utilizó un difractómetro Marca Siemens, D-5005 de radiación $\text{CuK}\alpha = 1,577$ y una velocidad de barrido de $0,154 \text{ } 2 \theta/\text{s}$. Los difractogramas fueron obtenidos mediante el programa de difracción analítica de polvo Difrac-plus y fueron procesados en el programa Eva.

3.3.2 Adsorción Física de Nitrógeno (ASE)

Se utilizó esta técnica con la finalidad de determinar el área superficial específica aproximada del sólido a través de la adsorción de moléculas sonda (N_2), empleando el método de BET para evaluar las propiedades texturales. El equipo empleado fue el analizador de área superficial Marca Micromeritics, Modelo 2010 (Figura 17).

El análisis se efectuó bajo las siguientes condiciones de operación ⁽²⁸⁾:

Tiempo de análisis promedio: 2,5 h

Peso de la muestra promedio: 0,05 g

Intervalo de equilibrio: 10 s

Temperatura: $-196 \text{ } ^\circ\text{C}$

Incremento de volumen máximo: $0.001 \text{ a } 999,00 \text{ cm}^3/\text{g}$

Temperatura del baño de análisis promedio: $77,35^\circ\text{C}$

Cantidad de dosis de gas promedio: $88,0 \text{ cm}^3/\text{g STP}$

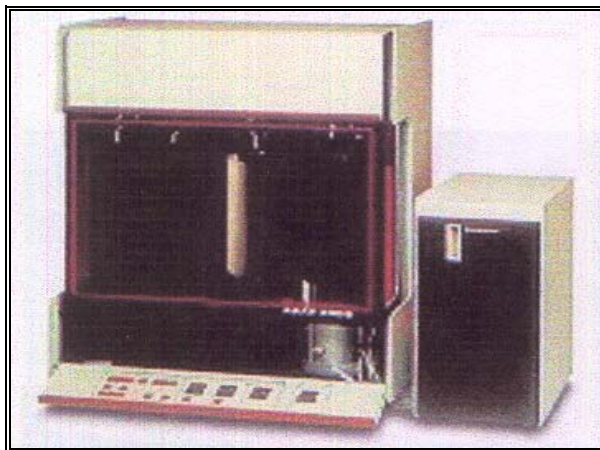


FIGURA 16 Equipo de Adsorción Física de Nitrógeno

3.3.3 Espectroscopia Infrarroja (IR)

Las muestras estudiadas fueron evaluadas a temperatura ambiente y preparada por medio de la técnica del pastillaje con bromuro de potasio (KBr), mezclando en relación uno a seis veces la cantidad de zeolita con respecto al KBr, el cual fue previamente pulverizado y secado en estufa durante 16 horas a 120°C. El equipo utilizado para este análisis correspondió a un NEXUS™ FT-IR modelo 470 con un adaptador ATR, el cual fue utilizado para evaluar el sólido modificado.

3.3.4 Análisis químico elemental (AQE)

A través del análisis químico se estimó el porcentaje de los elementos: Al y Si presentes en el sólido. A partir de dichas magnitudes, se calculó la relación Si/Al a fin de corroborar si la misma corresponde con la relación Si/Al planteada en la síntesis. El análisis se realizó mediante la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica de llama) con un equipo Marca EAA-LL GBC, modelo Avanta P (Figura 17).



FIGURA 17 Espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.

3.4.5 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Esta técnica permitió la determinación del tamaño y morfología de los cristales formados en los sólidos zeolíticos de tipo nanométricos. Las muestras fueron tratadas en un evaporador de alto vacío modelo HITACHI HUS-56B, posteriormente sometidas a un recubrimiento con platino-paladio a través de un metalizador modelo HITACHI E-102 SPHER, para generar una muestra con características conductivas. Una vez realizado este tratamiento las mismas son estudiadas con el microscopio electrónico de barrido modelo S-400.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 18 Evaporador de alto vacío modelo HITACHI HUS-56B (a), Mentalizador modelo HITACHI E-102 SPHER (b), Microscopio electrónico de barrido modelo S-400 (c).

PASO 2

3.4 Modificación del sólido con surfactante (HDTMABr)

Para la modificación orgánica de las zeolitas se utilizó como surfactante catiónico al bromuro de hexadecil trimetil amonio (HDTMA-Br). Se determinó la capacidad de intercambio catiónico externo por medio del método de *Haggerty y Bowman* ⁽²⁹⁾ y se cuantificó la cantidad de surfactante adsorbido, en cada uno de los sólidos nanométricos, trabajando para ello con valores de concentración de HDTMABr superiores a la CMC y manteniendo fijo el peso la zeolita. El procedimiento fue el siguiente:

- I. Se tomaron pesos de 1g. de sólido, y se introdujeron en fioles de 125 mL de capacidad, a cada uno de estos envases se les añadió 100 mL de solución de HDTMABr, en concentraciones respectivas de 8,4 25,1 41,9

58,6 67 y 87 mMol/L. Las mezclas fueron sometidas a un proceso de agitación continua por un periodo de 24 horas.

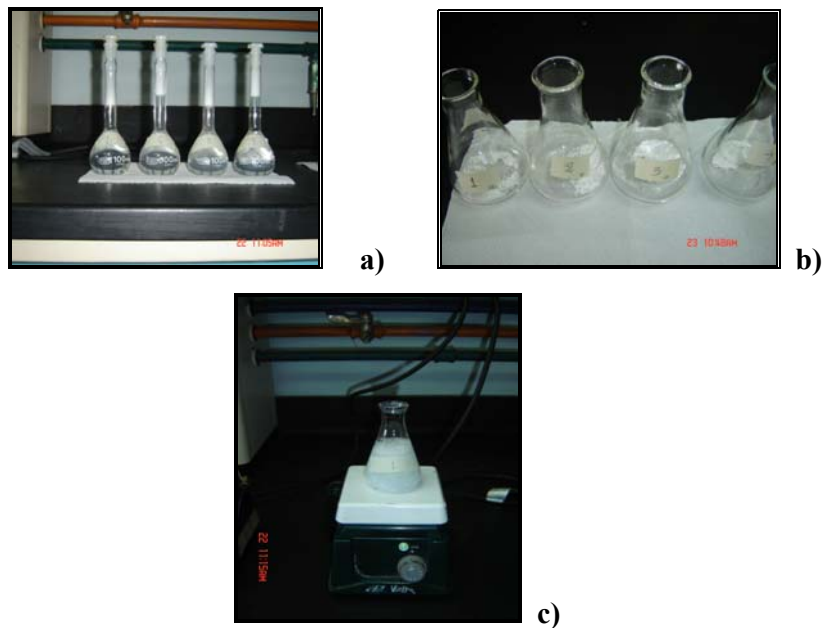
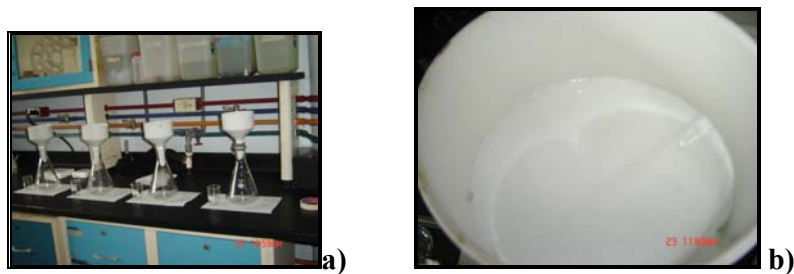


FIGURA 19 Soluciones de HDTMA-Br(a). Zeolitas a modificar (b). Proceso de agitación continúa (c).

- II. Transcurrido el tiempo se procedió a centrifugar parte de las soluciones (50 mL de cada una) por un periodo de 20 minutos a 3700 rpm, con el objeto de determinar la concentración de surfactante final, el volumen de solución restante fue filtrada, posteriormente se secó el sólido modificado a temperatura de 40° C, por un periodo de 48 horas.





c)

FIGURA 20 Medio de filtración de los sólidos (a), Sólido filtrado (b), Centrifuga Thermo Modelo Centra CL2(c).

- III. Se tomaron 5 mL de cada una de las soluciones centrifugadas con el fin de determinar la concentración de HDTMABr a través del método de titulación de agentes tensoactivos catiónico utilizando como solución titulante el dodecil sulfato, cloroformo como agente emulsionante y a el azul bromuro de disulfato dimidium (AMIN) como indicador.



(a)



(b)

FIGURA 21 Muestras titulada, (a) Antes de su titulación, (b) después de su titulación, en su punto de equivalencia.

- IV. Se tomaron nuevamente alícuotas de cada una de las soluciones centrifugadas, para determinar la concentración de sodio presente, cuya valoración fue realizada por a través de la técnica de adsorción atómica.

- V. Con el objeto de corroborar la concentración de surfactante absorbido en el sólido modificado; Se tomó un peso en gramos de cada una de las muestras sólidas estudiadas, a temperatura ambiente, las cuales fueron preparadas por medio de la técnica del pastillaje con bromuro de potasio (KBr), mezclando 1 parte de la zeolita con 6 en partes de KBr, dicha sal fue finamente pulverizada y secada en estufa durante un periodo de 16 horas a 120 °C antes de la preparación de las mezclas. Una vez elaboradas las pastillas fueron preservadas en un desecador, hasta su posterior análisis.

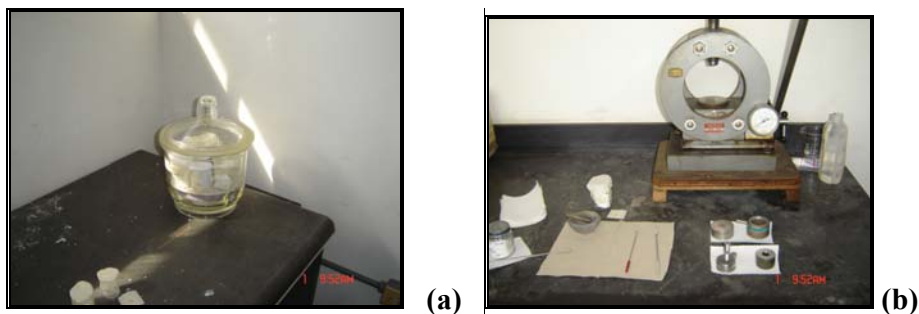


FIGURA 22 Desecador con muestras sólidas (ZMS) (a), equipo para la elaboración de pastillas de KBr-sólido; mortero de ágata, prensa y cilindros de acero (b).

- VI. Se procedió a medir la concentración de HDTMABr adsorbida en el sólido, por medio de la técnica de IR-FT.



FIGURA 23 Equipo de Espectroscopia Infrarrojo IR-FT modelo Thermo.

- VII.** Se repitió el procedimiento para cada relación de zeolita nanométrica modificada según el paso 2.
- VIII.** Con el objeto de obtener un mejor espectro del surfactante sobre el sólido modificado, se procedió a determinar la presencia del HDTMABr directamente en la muestra de mayor concentración, con un accesorio ATR (Refractancia Total Atenuada) en el equipo modelo nexos 470 mostrado en la figura 24.



FIGURA 24 Equipo de Espectroscopia Infrarrojo IR-FT modelo Nexos 470.

PASO 3

3.5 Adsorción del nitritos y nitratos

Para la adsorción de iones nitritos y nitratos se utilizó una columna plástica 60 cm de diámetro interno 1,1cm de diámetro externo y 5,7cm de largo. A dicha columna se le introdujo 1g de la ZMS seca. Se preparó una solución patrón con un

contenido de nitrato de sodio (5 mg/L) y nitrito de sodio (2,5mg/L) diluidas en agua desionizada, dicha solución fue introducidas de manera continua a través de la columna. Con la ayuda de un sistema de filtración al vacío se obtuvieron a diferentes intervalos de tiempos, volúmenes de la solución saliente, los cuales fueron refrigerados, y trasladados en cava, con el fin de evitar la transformación de los nitratos a nitritos, y determinar la concentración de los iones no adsorbidos en la solución a través del método de cromatografía iónica.

El sistema empleado para la realización de las adsorciones de los diferentes sólidos se muestra a continuación en la figura 23, en primer lugar de manera esquematizada, y en segundo lugar, se muestra la fotográfica de dicho sistema.

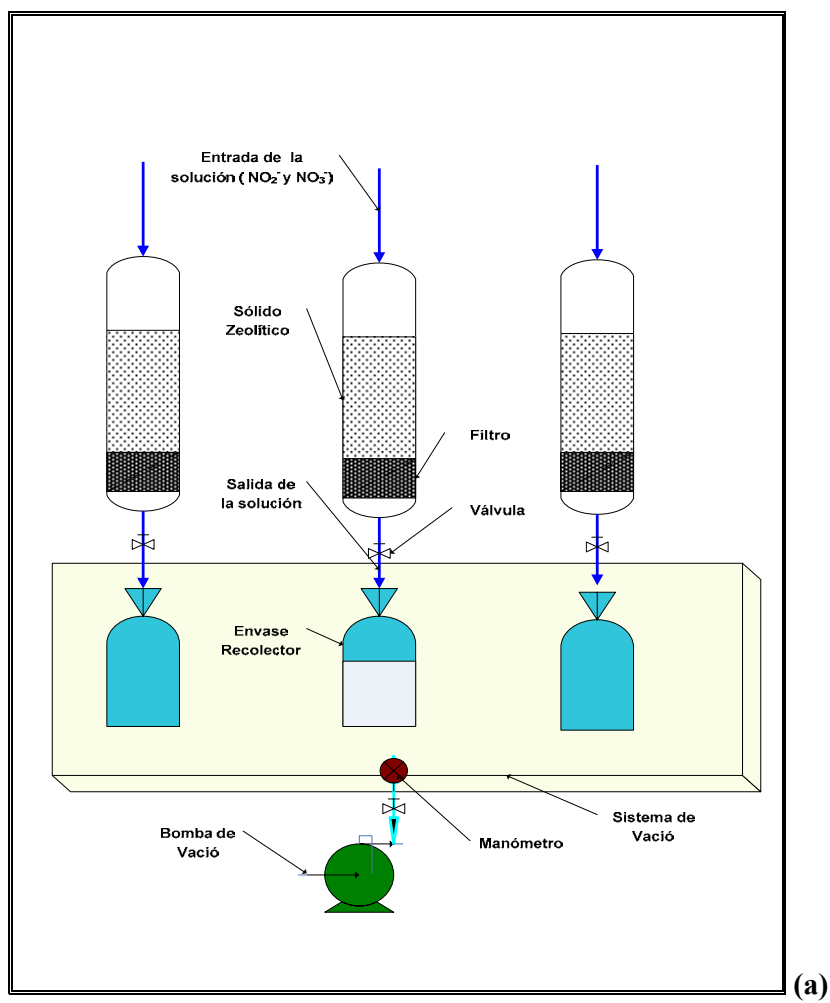


FIGURA 25 Sistema de adsorción, (a) esquema, (b) fotografía.



FIGURA 26 Equipo de Cromatografía Iónica modelo Dionex 120.

PASO 4

3.6 Variación de del pH en el sólido de mayor capacidad de adsorción

Se procedió a evaluar con el sólido de mayor capacidad los efectos sobre el equilibrio de adsorción ante una posible variación pH. El estudio se llevó a cabo a través de la modificación del pH de la solución a tratar, tomando como referencia el rango de valores frecuentemente encontrados en agua potable de 6,5 a 8,5 ⁽¹⁾. El procedimiento seguido fue el siguiente:

- I.** Se tomaron tres volúmenes iguales de la solución patrón, preparada en el paso 3, y se midió el pH inicial a dichas soluciones con un pH-metro modelo HACH, luego se modificó el valor de pH a 2 de ellas, usando unas soluciones de NaOH y H₂SO₄, según requerido.
- II.** Se tomó 1g de ZMS y se procedió adsorber los iones sobre el sólido según el procedimiento descrito en el paso 3.
- III.** Se determinó la concentración de iones resultantes, según el procedimiento descrito en el paso 3.

CAPITULO IV

CAPITULO IV

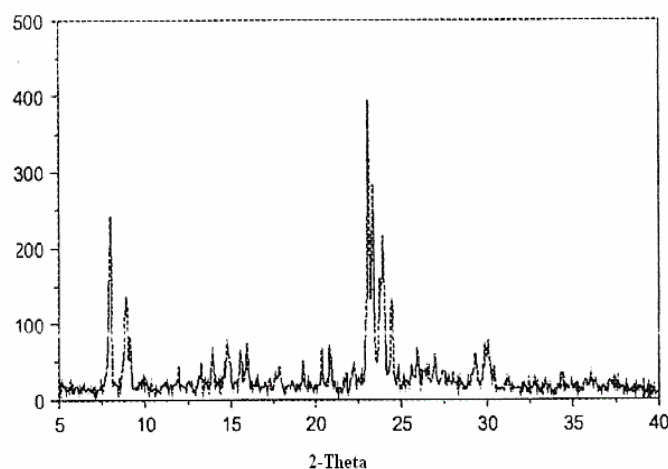
En este capítulo se discuten los resultados obtenidos en el Trabajo Especial de Grado, los cuales se presentan en cuatro secciones: la caracterización de las zeolitas sintetizadas, la modificación de las zeolitas, la adsorción de nitritos y nitratos, y la variación de pH sobre el sólido de mayor capacidad de adsorción de iones.

4.1 Caracterización de las Zeolitas sintetizadas

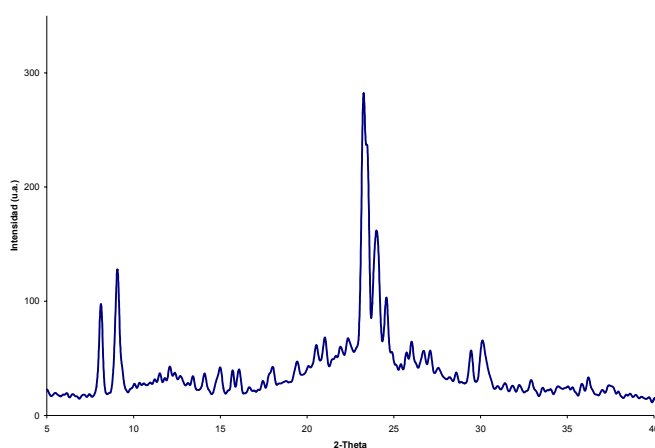
4.1.1 Difracción de Rayos-X (DRX)

Esta técnica ha sido empleada con la finalidad de identificar y determinar la fase cristalina de los sólidos preparados. En este sentido se compararon los difractogramas de las muestras sintetizadas con un patrón de referencia, el cual fue obtenido de manera experimental y posee una relación de Si/Al de 50 ⁽²⁶⁾, permitiendo referenciar las señales más representativas.

A continuación se presentan en las figuras 27 (b) y 28, los difractogramas de las zeolitas ZSM-5 de tipo nanométrico sintetizadas para el estudio del presente trabajo.



(a)



(b)

FIGURA 27 Difractograma de rayos-X, **(a)** patrón de referencia de ZSM-5 (50), **(b)** ZSM-5 (20) nanométrica.

En la figura 27(b) es posible observar que el sólido analizado presenta un difractograma bien definido, con picos característicos de las zeolitas tipo MFI⁽¹⁰⁾, evidenciando la ausencia de otras fases cristalinas. Las posiciones de los picos de difracción corresponden al difractograma utilizado como patrón de referencia y la buena definición de las señales indica un alto grado de orden estructural. Adicionalmente, la misma presenta una línea base con irregularidades, lo cual puede ser atribuido a la presencia de material amorfo en la muestra analizada.

Cabe destacar que la proporcionalidad de la escala de intensidad en el patrón de referencia con respecto a la de los difractogramas de las muestras sintetizadas, no se mantiene, lo que a simple vista pudiera sugerir erróneamente que la base de referencia es de menor magnitud.

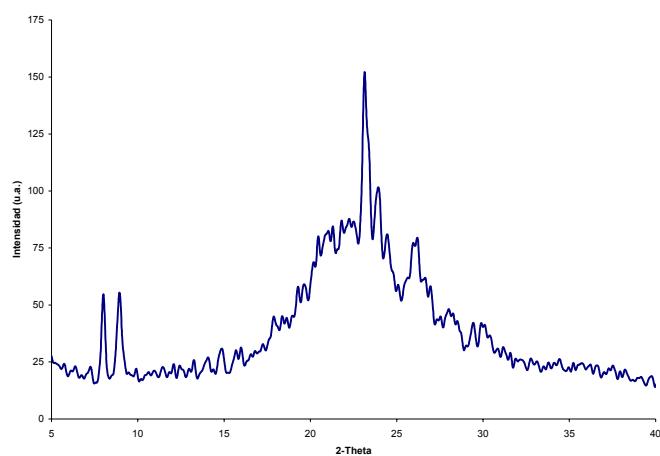
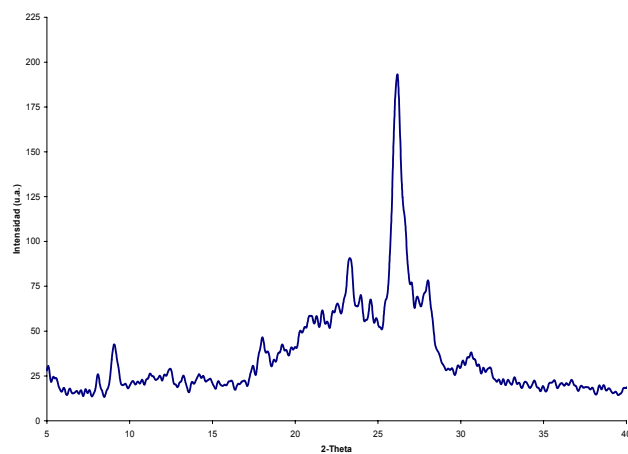
**(a)****(b)**

FIGURA 28 Difractograma de rayos-X, **(a)** ZSM-5 (50) nanométrica, **(b)** ZSM-5 (80) nanométrica.

En las figuras 28(a) y 28(b) se observan que los difractogramas no poseen señales bien definidas, este hecho pudiera deberse a que los sólidos sintetizados por el método de Cheng Y ⁽²⁶⁾ no fueron sometidos a un proceso de calcinación, razón por la cual se presume la presencia de agua ocluida dentro de sus poros, también pudiera significar que la estructura aún no esta bien formada. No obstante las señales presentan en el rango $2\theta = 7-9^\circ$ y $23-25^\circ$ corresponden a picos característicos de la zeolita ZSM-5 ⁽²⁶⁾. Otro aspecto importante de resaltar es que las líneas bases de estos dos últimos sólidos no son planas, lo cual pudiera atribuirse a la presencia de una fase amorfa, y/o deberse a la presencia de pequeños cristales sumamente pequeños que pudieran distorsionar el rayo de luz incidente sobre la superficie del sólido durante la realización de los DRX.

A continuación se presenta la figura 29, donde se muestran los difractogramas de las zeolitas convencionales.

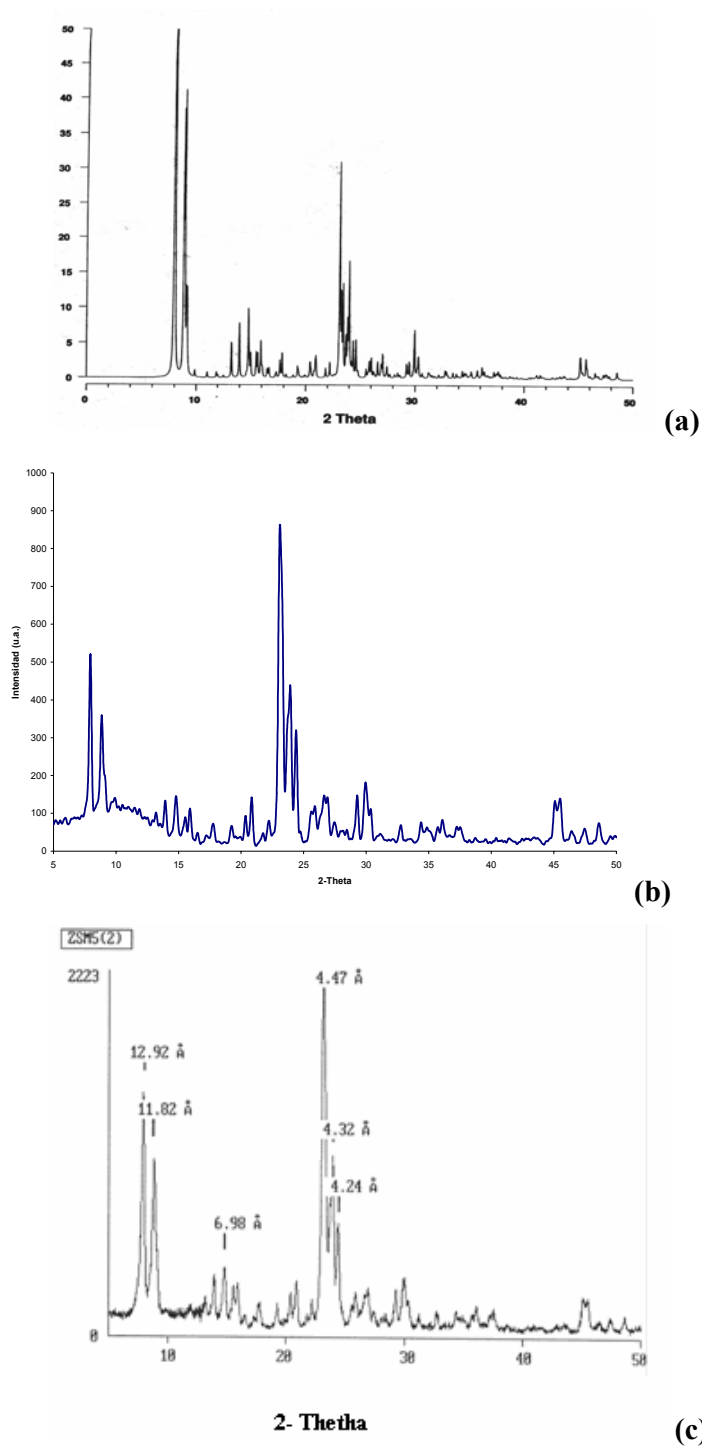


FIGURA 29 Difractograma de rayos-X de, **(a)** ZSM-5 patrón convencional (20), **(b)** ZSM-5 (30) convencional, **(c)** ZSM-5 (106) convencional.

En la figura 29 se presentan los difractogramas de los sólidos sintetizados por medio del método convencional con relaciones de Si/Al de 30 y 106 respectivamente, en las mismas se observa las reflexiones características de sólidos tipo MFI ⁽¹⁰⁾. Las posiciones de los picos de difracción en las zeolitas concuerdan con el difractograma utilizado como patrón de referencia, notándose una buena definición de las señales, así como un buen orden en su estructura. Adicionalmente, los sólidos presentan líneas bases planas, confirmando la escasa presencia de material amorfo.

Según lo expuesto anteriormente se puede afirmar que los sólidos obtenidos por la metodología convencional poseen un alto grado de pureza y cristalinidad.

4.1.2 Adsorción Física de Nitrógeno (ASE)

La adsorción física del nitrógeno ha sido utilizada en la determinación del área superficial específica (ASE) de los sólidos nanométricos sintetizados a través de la isoterma de Langmuir, tal como se describió en el capítulo III, lo que permitió complementar la caracterización de los mismos. En el apéndice VI se muestra un reporte tipo del análisis, del cual se extrajo parte de la información para la elaboración de la siguiente tabla:

Tabla 6 Área superficial específica de los sólidos nanométricos tipo MFI

ZSM-5	ÁREA BET (m ² /g)	ÁREA DEL MICROPORO (m ² /g)	ÁREA SUPERFICIAL EXTERNA (m ² /g)	VOLUMEN DEL MICROPORO (cm ³ /g)
20	34	23	11	0,010
50	58	37	21	0,017
80	142	122	20	0,055

En la tabla 6 se observa que los valores del área BET de las zeolitas obtenidas aumenta a medida que crece la relación Si/Al. También es observable que el área superficial externa se incrementa cuando la relación Si/Al pasa de 20 y 50, igualmente se aprecia que dicha área se mantiene constante para el sólido de relación 80, lo que pudiera significar la presencia de una fase amorfa en las zeolitas sintetizadas a partir de estas relaciones, aunado al hecho de que en el proceso de síntesis de los sólidos, con menor contenido de aluminio, se obtienen cristales más pequeños, en comparación a los obtenidos en la síntesis de ZSM-5 nanométricos con mayor contenido de aluminio, tal y como es observado en los patrones de difracción DRX.

Es importante destacar que los resultados obtenidos de las áreas BET representan valores bajos en comparación a los que se encuentran en la literatura para zeolitas de tipo ZMS-5 convencionales (entre 360 a 420 m²/g). Sin embargo, debido a la escasa información referencial (disponible en la literatura) con respecto a la determinación de las áreas superficiales para zeolitas ZSM-5 de tipo nanométrico, no se puede atribuir con certeza las causas de este tipo de comportamiento, pero se pudiera pensar que dado a la presencia de material amorfo en las muestras, se hace sumamente difícil que el N₂ acceda a todo el sólido, en consecuencia estos valores de área no son tan representativos del valor real.

4.1.3 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

La técnica de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier ha sido utilizada en el presente estudio, para confirmar los resultados obtenidos a través de la técnica de difracción de rayos-X en las muestras sintetizadas. En este sentido, desde la figura 31 hasta la 33 se muestran los espectros de IR para las distintas zeolitas preparadas.

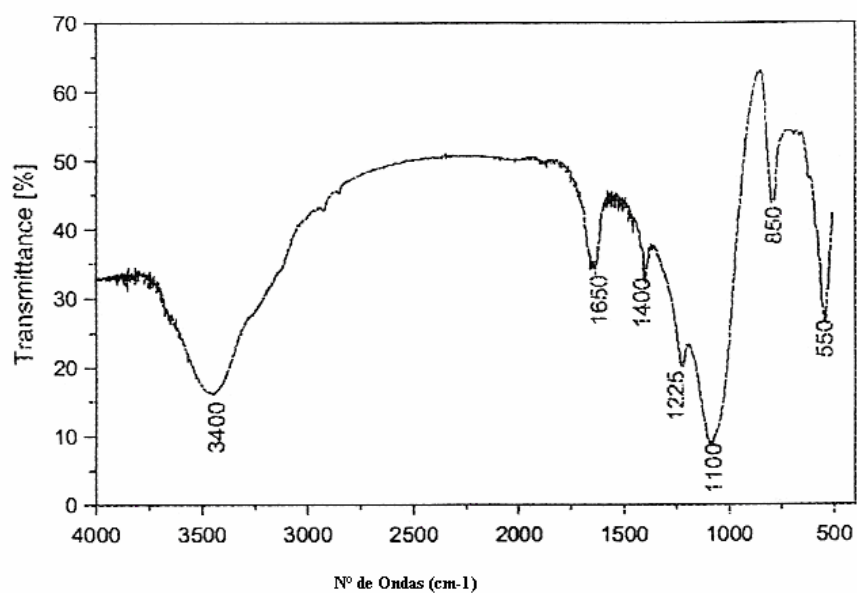
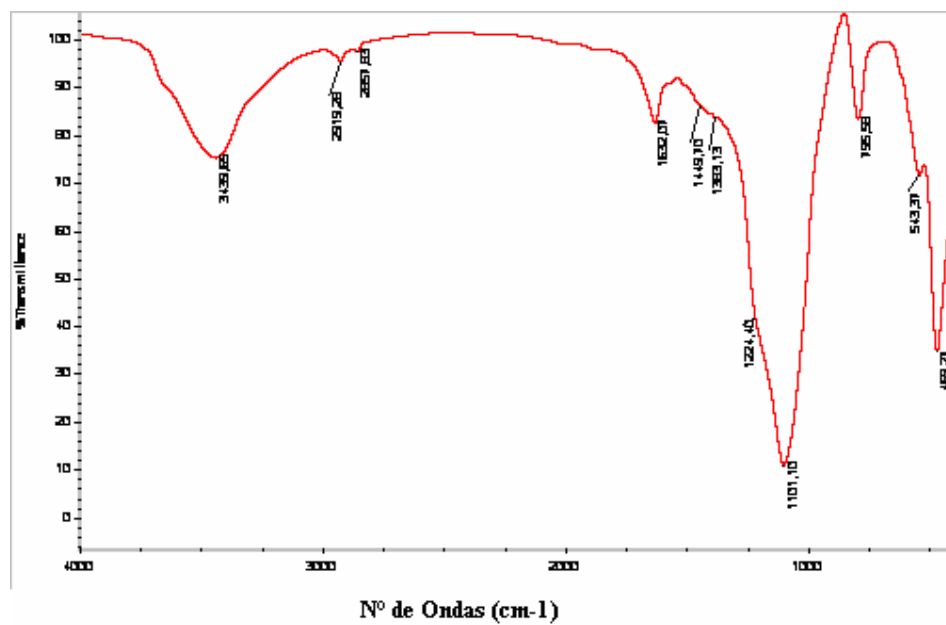
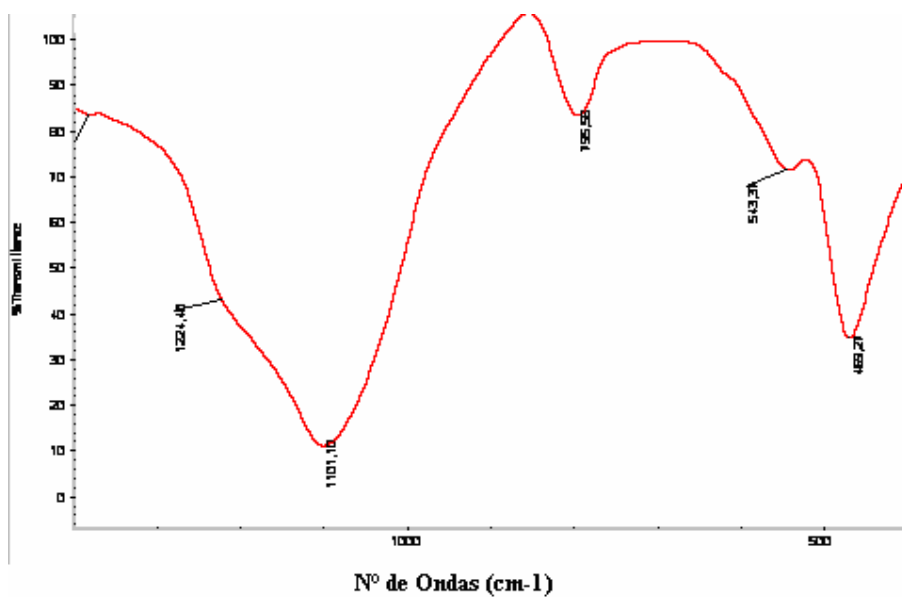


FIGURA 30 Espectro de IR de ZSM-5 patrón ⁽²⁶⁾.

En la figura 30, se presenta el espectro de IR patrón de una zeolita ZSM-5 con la finalidad de efectuar comparaciones con los IR de los sólidos sintetizados, los cuales se presentan a continuación en las figuras 31, 32 y 33.



(a)



(b)

FIGURA 31 Espectro de IR del sólido, (a) ZSM-5 (20) nanométrica, (b) ampliación del espectro.

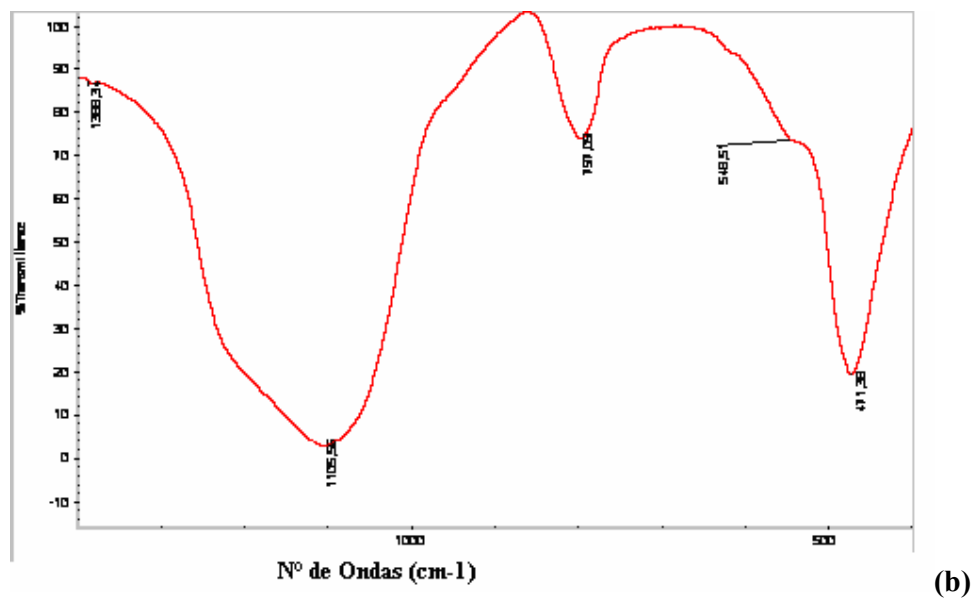
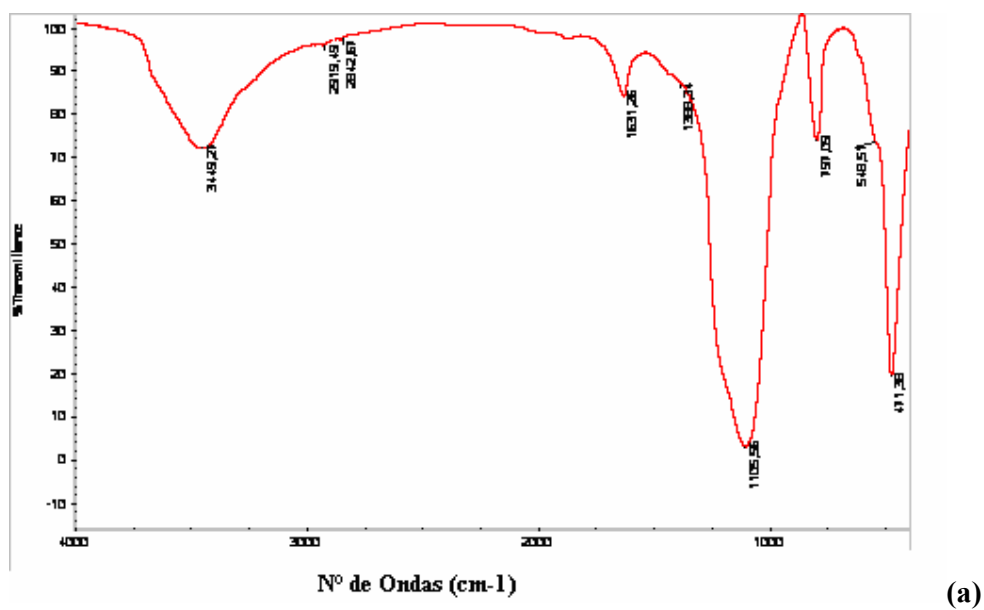
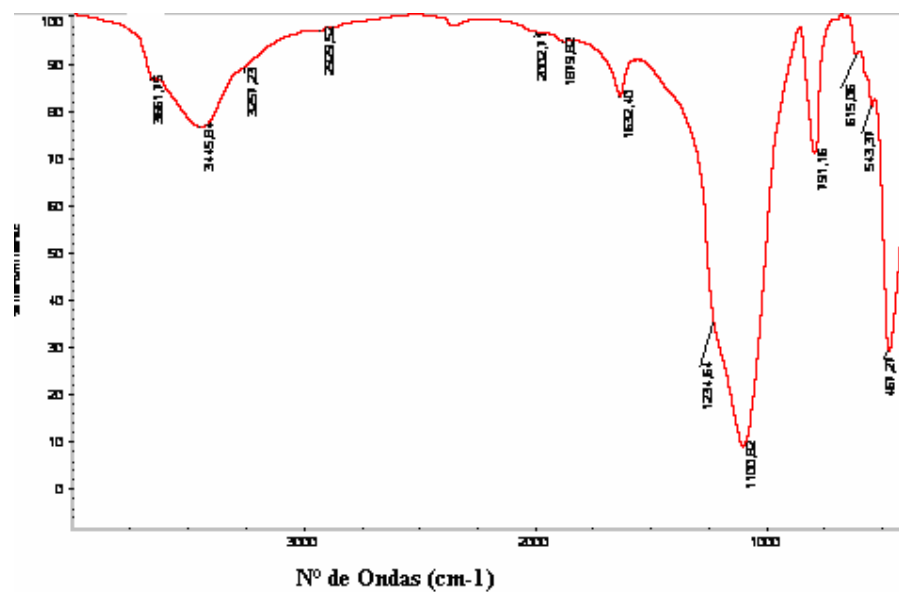
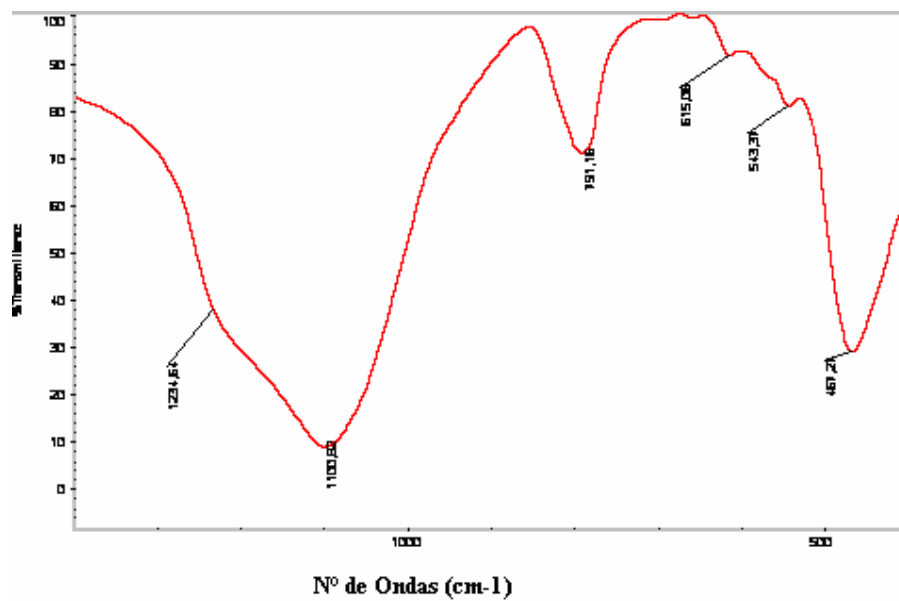


FIGURA 32 Espectro de IR del sólido, (a) ZSM-5 (50) nanométrica, (b) ampliación del espectro



(a)



(b)

FIGURA 33 Espectro de IR del sólido, (a) ZSM-5 (80) nanométrica, (b) ampliación del espectro

Al comparar la figura 30 con los espectros de IR de las muestras sintetizadas se observa la presencia de las bandas características de las zeolitas tipo ZSM-5 ⁽³⁰⁾. De manera general se observan las señales correspondientes a los picos ubicados en las regiones cercanas a 1225 cm^{-1} y 550 cm^{-1} asignadas a cadenas y bloques de anillos de cinco miembros, respectivamente (figura 2, capítulo 2). A manera específica en estos espectros se observan las señales características de una zeolita ZSM-5: estiramiento asimétrico T-O-T (1101 , 1105 y 1100) cm^{-1} para las figuras 31, 32 y 33 respectivamente, estiramiento simétrico T-O-T (795 , 797 y 791) cm^{-1} y el balanceo T-O (469 , 471 y 467) cm^{-1} , la vibración de doble anillo de cinco miembros (543 , 548 y 615) cm^{-1} , observándose un desplazamiento notable en estas dos últimas bandas con respecto a los valores teóricos para el sólido de relación Si/Al 50 y 80. Este hecho pudiera significar que la estructura de la zeolita no está totalmente formada, tal y como se concluyó con el análisis por DRX. Para una mayor comprensión de estos resultados se presentan en la tabla 7, una comparación de los valores con la asignación completa de las bandas de IR reportadas en la literatura.

TABLA 7 Bandas características de IR de las zeolitas ZSM-5

ZSM-5	ESTIRAMIENTO ASIMÉTRICO		ESTIRAMIENTO SIMÉTRICO	DOBLE ANILLO	ENLACE T-O	I (550/450)
Teórico	1225,0	1093,0	790,0	550,0	450,0	0,818
20	1224,4	1101,1	795,5	543,4	469,3	0,864
50	1368,3	1105,6	797,1	548,5	471,4	0,859
80	1234,6	1100,8	791,2	615,1	467,3	0,759

La banda ubicada a 550 cm^{-1} es asignada a un doble anillo de cinco tetraedros, fuertemente distorsionado por la combinación de dos unidades secundarias de construcción, C_5T_1 , típicas de las zeolitas tipo MFI ⁽³¹⁾. Sin embargo, es difícil cuantificar la intensidad de la misma con la metodología empleada, como

consecuencia de la preparación de las pastillas (capítulo III), es más adecuado utilizar la relación de densidades ópticas de las bandas ubicadas entre 550 y 450 cm^{-1} .

La utilización de la relación I_{550}/I_{450} en la modalidad de absorbancia para determinar el porcentaje de pureza de los sólidos sintetizados se basa en el hecho de que la zeolita ZSM-5 presenta dos bandas entre 550 y 450 cm^{-1} , mientras que la silica amorfa sólo muestra 1 banda 450 cm^{-1} ⁽³⁰⁾. En referencia a esta acotación se pudo determinar que las relaciones I_{550}/I_{450} , se encuentran alrededor de 0.8, valor característico de las zeolitas tipo MFI ⁽²⁸⁾, (tabla 7), notándose la disminución de dicho valor a medida que la relación de Si/Al aumenta, es decir que los sólidos de mayor relación poseen un porcentaje de pureza menor con respecto al sólido de relación Si/Al 20, lo que corrobora los resultados presentados por la difracción de rayos-X y la técnica de ASE.

4.1.3. Análisis químico elemental

A través del análisis químico se determinaron, los porcentajes en peso de Si y Al, lo que ha permitido calcular la fórmula de malla estructural en cada sólido sintetizados. El procedimiento para los cálculos empleados se explica en el Apéndice I. Los resultados correspondientes son presentados a continuación en la tabla 8.

TABLA 8 Análisis químico elemental y relaciones Si/Al

Relación Si/Al planteada	Si (%)	Al (%)	Relación Si/Al experimental	Fórmula de Malla estructural
20-N	33,0	1,62	20	$H_{4,66}Al_{4,66}Si_{100,66}O_{210,64}$
50-N	35,1	0,64	53	$H_{1,78}Al_{1,78}Si_{97,78}O_{199,12}$
80-N	33,1	0,41	78	$H_{1,23}Al_{1,23}Si_{97,23}O_{196,92}$
30-C	39,1	1,28	29	$H_{3,26}Al_{3,26}Si_{99,26}O_{205,04}$
106-C	39,2	0,37	106	$H_{0,90}Al_{0,90}Si_{95,10}O_{192}$

Como se puede observar en la tabla anterior, el valor de la relación Si/Al alcanzado es cercano al valor planteado en la síntesis, lo que sugiere que los métodos empleados para las síntesis de las zeolita ZSM-5 son adecuados.

4.1.4. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La técnica de microscopia electrónica de barrido se empleó como una herramienta de apoyo en la caracterización de los sólidos sintetizados. Con la misma se pudo determinar la distribución, el tamaño y la morfología de los sólidos sintetizados.

En la figura 34 se muestra las micrografías de microscopia electrónica de barrido de las zeolitas de tipo nanométrico sintetizadas con una resolución de 1,0 K.

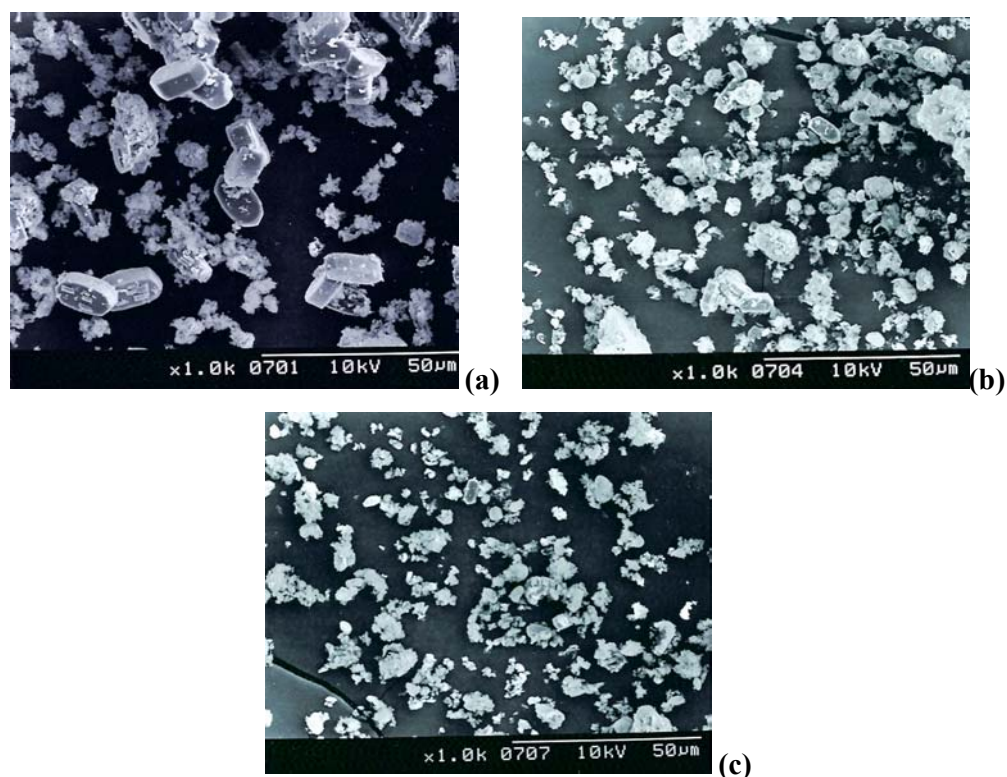


FIGURA 34 Micrografías de microscopia electrónica de barrido de las de la zeolitas nanométricas con 1,0 K de resolución, **(a)** ZSM-5 (20), **(b)** ZSM-5 (50), **(c)** ZSM-5 (80).

En la figura 34 se puede observar la distribución de grano para los distintos sólidos, apreciándose más uniformidad y una menor presencia de humedad en el sólido de relación Si/Al 20. Igualmente podemos apreciar que los sólidos con relaciones Si/Al 50 y 80, poseen mayor cantidad de material amorfo lo cual concuerda con los DRX tomados.

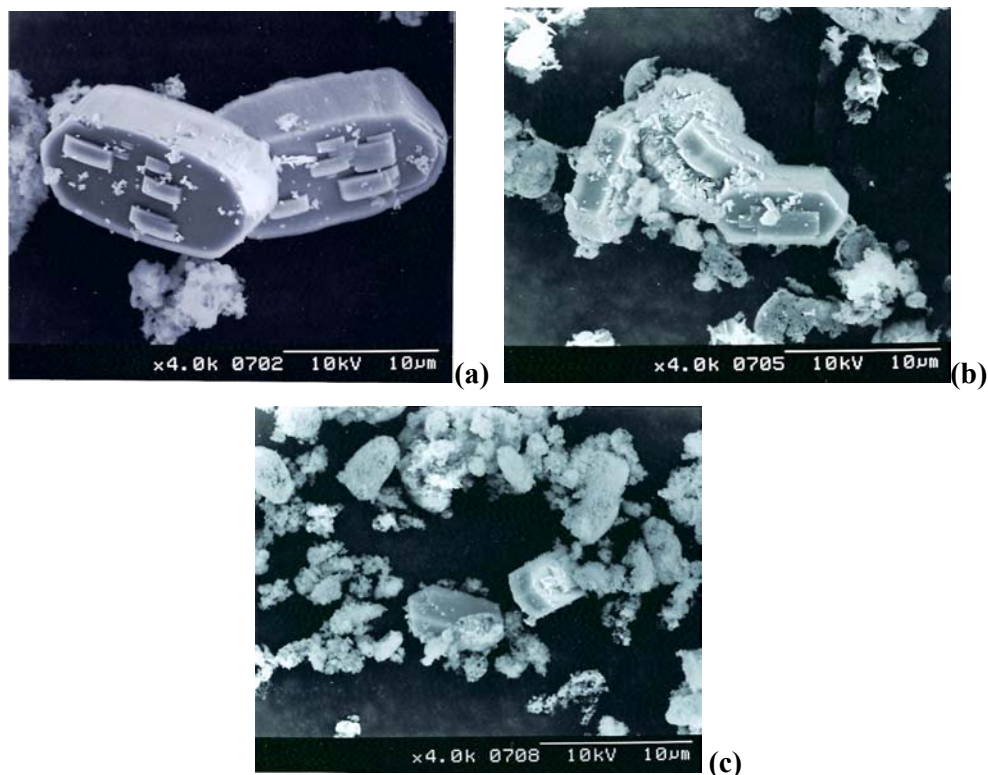


FIGURA 35 Micrografías de Microscopia electrónica de barrido de las zeolitas nanométricas con 4,0 K de resolución, **(a)** ZSM-5 (20), **(b)** ZSM-5 (50), **(c)** ZSM-5 (80).

En la figura 35 (a), (b) y (c) se presentan micrografías con mayor ampliación (resolución 4,0 K) de los sólidos nanométricos sintetizados con relaciones de Si/Al de 20, 50 y 80, donde se aprecia la morfología de los cristales, los cuales presentan una estructura bien definida con geometría ortorrómbica, como era de esperarse para zeolitas de tipo MFI⁽³²⁾. Además es observable que los cristales del

sólido ZSM-5 (20) son de mayor tamaño y mejor definidos que los obtenidos para los sólidos de relaciones Si/Al 50 y 80.

Otro aspecto importante que se presenta en estas micrografías, es el hecho de que el tamaño de cristal en los sólidos disminuye a medida que la relación de Si/Al aumenta, lo que se puede atribuir a la aparición de material amorfo durante el proceso de síntesis de estos sólidos, pues como se evidenció en las caracterizaciones anteriores, a medida que se tienen mayores relaciones existe una mayor presencia de la misma.

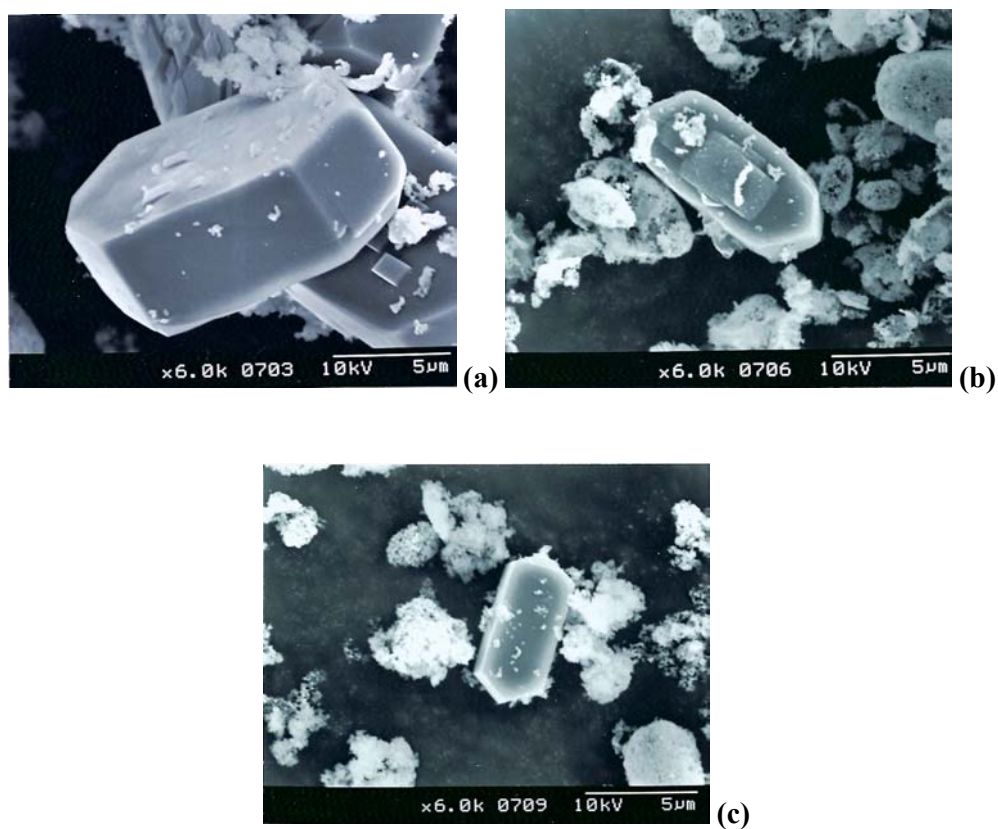


FIGURA 36 Micrografías de Microscopia electrónica de barrido de las zeolitas nanométricas con 6,0 K de resolución, **(a)** ZSM-5 (20), **(b)** ZSM-5 (50), **(c)** ZSM-5 (80).

En la figura 36 se observan que los cristales del sólido con relación Si/Al de 20 son de mayor tamaño y se presenta de manera más definida que para el resto de las zeolitas sintetizadas. Puede apreciarse que a medida que aumenta la relación Si/Al el tamaño de dichos cristales pasa de 13,3 a 9,4 a 7 μm , para las zeolitas de relaciones Si/Al de 20, 50 y 80 respectivamente, fenómeno que es todo lo contrario de lo que sucede para los sólidos obtenidos de manera convencional Melo L ⁽⁴⁹⁾.

4.2 Modificación de las Zeolitas

A continuación se muestran los resultados obtenidos en el proceso de modificación orgánica de los sólidos de tipo nanométrico, en el cual fue empleado el método de *titulación de agentes tensoactivos* para la cuantificación de la masa de HDTMA adsorbida. La curva de calibración del método utilizado se encuentra en el Apéndice II:

En primer lugar se presentan en las gráficas de las figura 37, 38 y 39, las isothermas de adsorción correspondientes a los resultados de las modificaciones de los sólidos, mostrándose la masa de surfactante adsorbido versus los valores de concentración inicial de HDTMA-Br utilizada en las soluciones. Cabe destacar que las adsorciones del surfactante se realizaron sobre masas de 1g de zeolita, en las diferentes concentraciones, a temperatura ambiente, y empleando un tiempo de 24 horas que lo permitió alcanzar equilibrio de la misma.

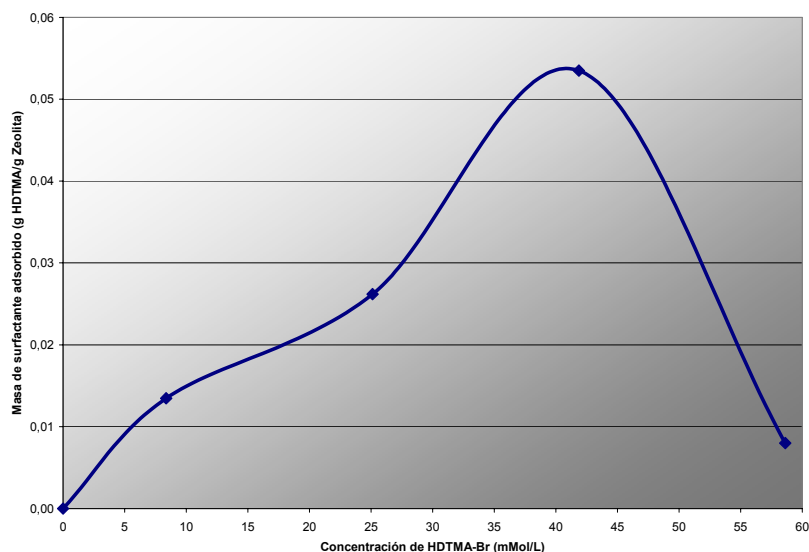


FIGURA 37 Surfactante adsorbido por la zeolita ZSM-5 nanométrica (20)

En las figura 37, 39 y 40 se observa la evolución de la cantidad del surfactante adsorbida (HDTMA) a medida que se aumenta la concentración del HDTMA-Br en las soluciones utilizadas.

Puede verse en la figura 37 la evolución de la cantidad de HDTMA adsorbido sobre la zeolita nanométrica de relación Si/Al 20 a medida que incrementa la concentración de la solución. Observándose inicialmente un aumento sostenido que pasa por un máximo de 0,054g surfactante/g zeolita lo que representa el 3,6 % de HDTMA adsorbido para una solución de concentración al 41,9 mMol/L, igualmente es apreciable en dicha figura, que para soluciones de mayores concentraciones de HDTMA-Br la cantidad del surfactante adsorbido comienza a decaer. Este comportamiento pareciera obedecer a que inicialmente, a medida que aumenta la concentración de la solución, la cantidad adsorbida de HDTMA en la superficie del sólido conlleva a la formación de la monocapa. Sin embargo como se aprecia en la figura 37 al seguir incrementando la concentración de la solución, continua el anclaje sobre la superficie del sólido de moléculas del surfactante, ello permite la formación de un máximo de adsorción para este sólido. Este máximo

podría explicarse considerando que una vez formada la monocapa, las moléculas de dicho surfactante comienzan a interactuar a través de sus colas hidrofóbicas, lo que conducirá al consumo de HDTMA de la solución para formar la denominada bicapa adsorbida sobre la superficie del sólido soporte, condición en la cual se adsorbe la máxima cantidad de surfactante sobre un soporte ⁽³³⁾. Ahora de igual manera se observa en la figura 37, que a medida que se sigue aumentando la concentración de la solución del surfactante, la cantidad de HDTMA adsorbida comienza a decaer, este fenómeno podría explicarse considerando, que al aumentar la concentración del surfactante en la solución por encima de la necesaria para formar la bicapa, comienza a operar otros mecanismos tales como la formación de micelas y/o repulsiones de tipo electrostático que contribuyen a la destrucción de la doble capa adsorbida sobre la superficie del sólido soporte.

A continuación se presenta en la figura 38, un diagrama representativo de adsorción sobre la superficie del sólido soporte (zeolita) del surfactante HDTMA con la intención visualizar el fenómeno anteriormente descrito.

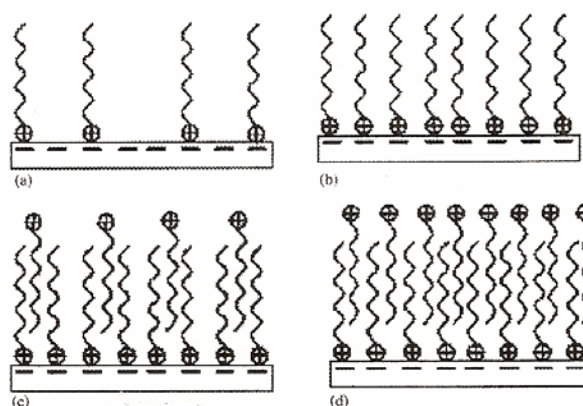


Figura 38 Diagrama de adsorción del surfactante HDTMA-Br sobre la superficie del soporte sólido, **(a)** HDTMA por debajo de la Capacidad de Intercambio Catiónico Externo (CICE), **(b)** HDTMA sobre la CICE, **(c)** HDTMA por encima de la CICE, **(d)** bicapa de HDTMA.

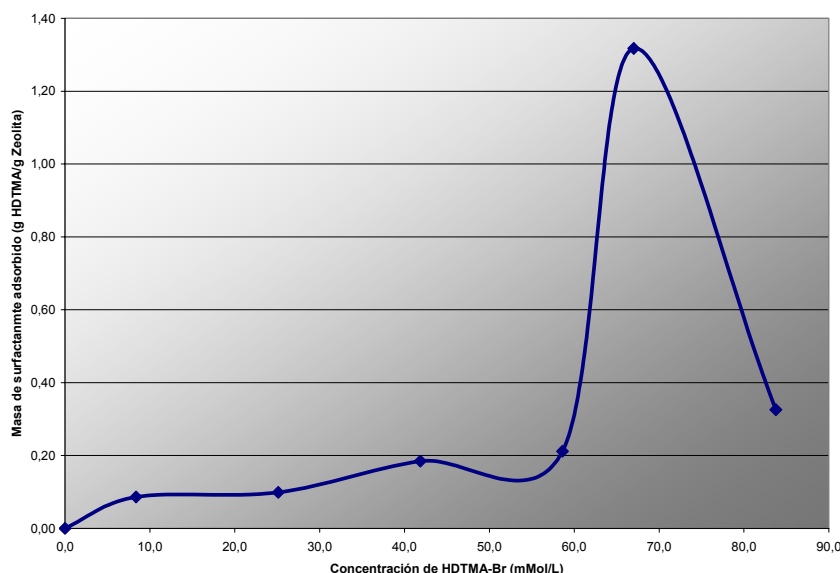


FIGURA 39 Surfactante adsorbido por la zeolita ZSM-5 nanométrica (50)

Similarmente se presenta en la figura 39, la evaluación de la adsorción del surfactante HDTMA sobre la masa de la ZSM-5 (50). Como puede verse en dicha figura, el comportamiento es muy parecido al encontrado con el sólido precedente es decir se produce inicialmente una leve adsorción del surfactante sobre la superficie del sólido, pero a medida que se incrementa la concentración en solución del HDTMA-Br se alcanza un máximo de adsorción 1,32 g surfactante/g de zeolita, que para el sólido considerado, fue del 54 % del surfactante presente en la solución de concentración de 67 mMol/L de HDTMA-Br. Ahora bien, como se explicó para el caso anterior, esta cantidad de surfactante (54%) es requerida para la formación de la bicapa de moléculas del surfactante anclada en la superficie del sólido en cuestión.

Es apreciable que aún cuando se utilizan masas iguales de los sólidos soportes, se encuentra experimentalmente que la ZSM-5 (50) requiere casi 14 veces más cantidad de surfactante para la formación de la bicapa que lo requerido para la ZMS-5 (20). Ahora se esperaría, que si el anclaje de las moléculas de surfactante en los soportes se realiza sobre los sitios de intercambios catiónicos, sin duda

estos resultados merecen una explicación adicional porque sencillamente esta ocurriendo lo contrario a lo que sucede cuando se sintetizan sólidos de tipo ZSM-5 con diferentes relaciones Si/Al. Se ha encontrado ⁽⁵¹⁾ que a medida que se incrementa la relación Si/Al deseada, los cristales de dicho sólido comienzan a formarse a partir de un gel muy rico en silicio, por lo que el núcleo del cristal contiene una mayor proporción de silicio que lo considerado teóricamente; asimismo, se ha obtenido, que los cristales son más ricos en átomos de aluminio en su periferia que lo esperado teóricamente. En otras palabras, los cristales de estos sólidos son de composición no uniforme, fenómeno que aumenta considerablemente a medida que incrementa la relación Si/Al. Si se asume que en estos sólidos pudiera estar ocurriendo un fenómeno similar, ello pudiera explicar el comportamiento observado.

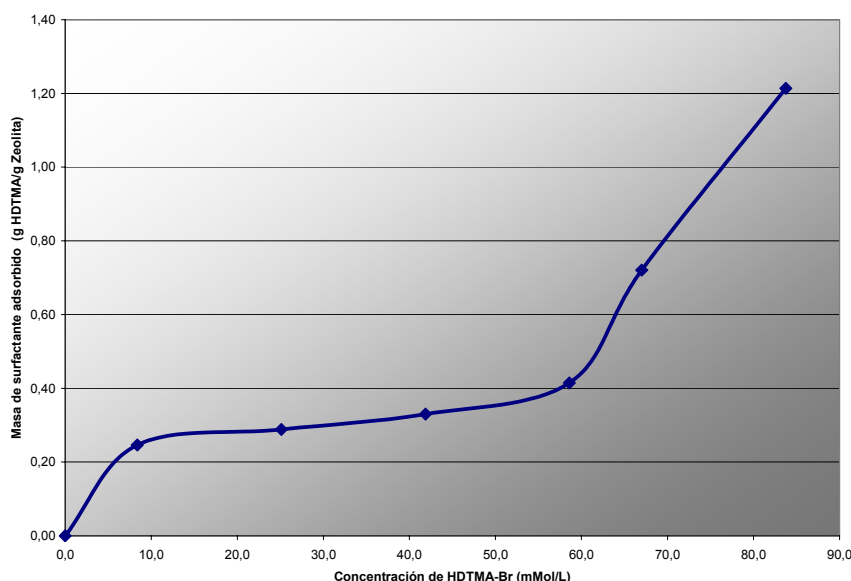


FIGURA 40 Surfactante adsorbido por la zeolita ZSM-5 nanométrica (80).

En la figura 40 se observa un incremento de la masa adsorbida de HDTMA a medida que aumenta la concentración de inicial del HDTMA-Br, sin presentar punto de declive después del máximo valor de adsorción presente en esta figura, este comportamiento pudiera obedecer a la no formación de la bicapa de

moléculas de surfactante en este rango de concentraciones, tal y como ocurrió en los sólidos anteriores, indicando que el ZMS-5 (80) no alcanzó la máxima capacidad de intercambio catiónico, sin embargo la tendencia de la isoterma muestra un incremento importante de la adsorción de surfactante sobre el sólido, lo que permite presumir que la formación de la bicapa está en un valor cercano o posiblemente sobre el último valor de concentración inicial utilizado en el estudio. Sin embargo se considera que se debe ampliar el rango el estudio de adsorción de surfactante inicial sobre el ZSM-5 (80) en investigaciones futuras para la confirmación de este hecho.

A manera de resumen se presentan en la tabla 9 los máximos valores de concentración de HDTMA adsorbidos en los diferentes sólidos nanométricos sintetizados:

Tabla 9 Valores máximos de adsorción de surfactante sobre los sólidos nanométricos a diferentes relaciones de Si/Al

ZMS	Concentración del HDTMABr adsorbido (mMol/L)	Masa de HDTMA adsorbida (g surfactante/g zeolita)	Porcentaje de surfactante adsorbido (%)
20	1,5	0,054	4
50	36,2	1,32	54
80	33,4	1,24	40

Como puede apreciarse en la tabla 9, se obtuvieron diferentes máximos para concentraciones de surfactante adsorbido por los sólidos de distintas relaciones de Si/Al. Se observa que para las relaciones de 20, 50 y 80, se adsorbe el HDTMA en los siguientes porcentajes respectivamente: 4, 54 y 40 %. Las diferencias existente entre las concentraciones adsorbidas pudieran obedecer a la creciente hidrofobicidad de los sólidos a medida que aumenta la relación de Si/Al. Otra de las razones factibles por las cuales se tiene este comportamiento, pudiera ser la

presencia de una mayor cantidad de fase amorfa, tal y como se muestra en los DRX. Por otra parte, se muestran los resultados del porcentaje de adsorción para estas zeolitas. Ambos criterios (masa de surfactante y porcentaje de adsorción) fueron tomados en cuenta para la selección de la mejor condición de modificación⁽¹⁵⁾.

A continuación se presentan en la tabla 10 los resultados de las capacidades de intercambio catiónico experimentales y teóricas obtenidas en el presente trabajo.

Tabla 10 Capacidades de intercambio catiónico (CIC) de las zeolitas sintetizadas

ZMS	Concentración de HDTMA-Br inicial	CIC experimental (meq/g)	CIC teórico (meq/g)	CIC externo (meq/g)
20	8,4	59	300	0,05
	25,1	97		0,10
	41,9	148		0,21
	58,6	40		0,03
50	8,4	153	115	0,33
	25,1	173		0,37
	41,9	143		0,70
	58,6	196		0,80
	67	241		4,96
	83,8	239		1,23
80	8,4	328	68	0,93
	25,1	303		1,08
	41,9	329		1,25
	58,6	319		1,56
	67	376		2,72
	83,8	423		4,58

En la tabla 10 se observa que las CIC_{experimentales} aumentan a medida que la relación Si/Al se incrementa, mientras que la CIC_{teórico} disminuye para el caso de las zeolitas de tipo nanométrico. También se observa que las CIC_{externo} para el caso de las zeolitas nanométricas crece a medida que la relación Si/Al se incrementa, observándose mayores valores en las concentraciones de surfactante

correspondientes a las reportadas como valores óptimos para la modificación de los sólidos.

Es importante destacar que la capacidad de intercambio catiónico externo es mayor a medida que la relación Si/Al aumenta.

A continuación se presentan en la figura 41 los espectros IR del sólido de mayor capacidad de adsorción, antes y después de su modificación con el surfactante, de manera de corroborar la presencia de surfactante sobre el sólido.

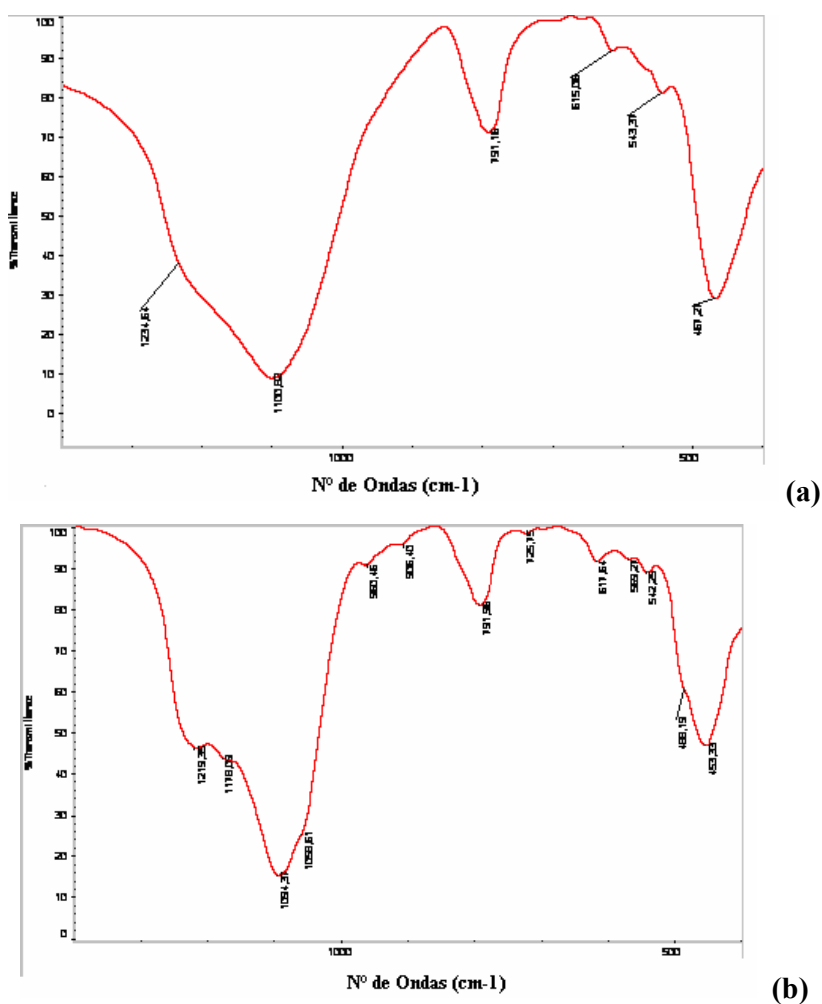


FIGURA 41 Espectro de IR del ZSM-5 (80) nanométrica, (a) muestra original, (b) modificada con la concentración óptima de HDTMA-Br.

En la figura 41 se observan las bandas IR características y las frecuencias de vibraciones correspondientes. La variación en la posición de las mismas se debe a la presencia del surfactante sobre el sólido zeolítico ⁽³⁴⁾. Para una mejor apreciación de estos resultados se muestra a continuación la tabla 11.

TABLA 11 Bandas características de IR de las zeolitas ZSM-5 y ZMS

SÓLIDO	ESTIRAMIENTO ASIMÉTRICO	ESTIRAMIENTO SIMÉTRICO	DOBLE ANILLO	ENLACE T-O
ZSM-5 Exp.(80)	1234,6 1100,8	791,2	615,1	467,3
ZMS Exp. (80)	1219,35 1094,4	792,0	617,6	453,3

En la tabla 11 se puede apreciar un desplazamiento en todas las bandas características de la zeolita después de su modificación orgánica en comparación a los valores de las bandas del sólido sin modificación, este comportamiento pudiera atribuirse a la presencia de las moléculas de surfactante anclado en la superficie del sólido.

En la figura 42 se presentan los espectros IR- ATR del sólido de mayor capacidad de adsorción, antes y después de su modificación orgánica, con la intención de observar las bandas correspondientes al HDTMA ⁽³⁴⁾ sobre la superficie del sólido.

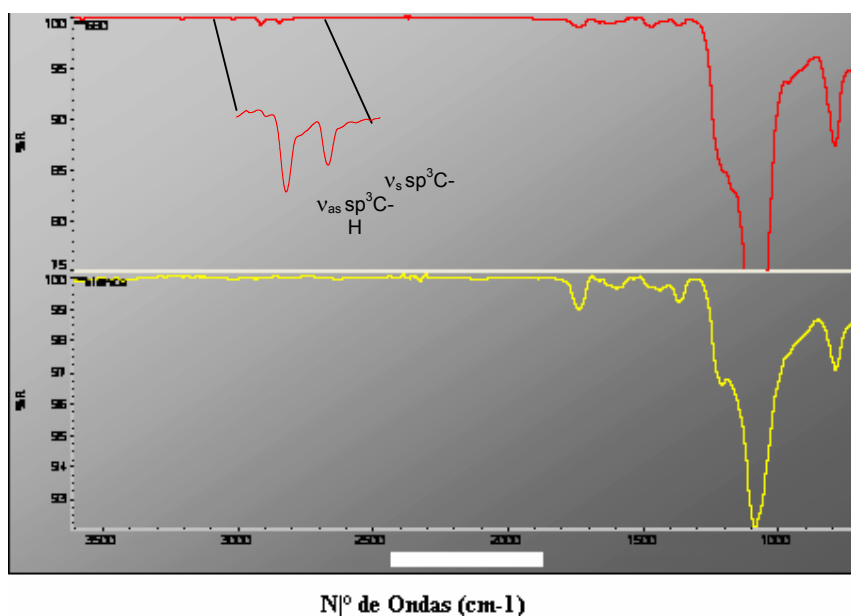


FIGURA 42 Espectro IR-ATR de la ZSM-5 (80) nanométrica, (a) modificada con la concentración óptima de HDTMA, (b) sin modificación orgánica.

En la figura 42 (a) se observa en primer lugar la ausencia de las bandas características del HDTMA, mientras que en la figura 42 (b) se observan las bandas características del HDTMABr que corresponden a los valores de 2917 y 2849 $\text{cm}^{-1(34)}$, lo que permite corroborar la presencia del surfactante sobre la superficie del sólido.

4.3 Adsorción de Nitritos y nitratos por los diferentes sólidos

En la determinación de las condiciones óptimas de adsorción de los iones, se empleó 1 g de ZMS de cada relación Si/Al sintetizada, de acuerdo a la metodología descrita en el capítulo III, sobre los cuales se hizo pasar una solución estándar de NO_2^- y NO_3^- a temperatura ambiente, permitiendo establecer la capacidad de adsorción de dichos sólidos a diferentes tiempos (Apéndice III). Del mismo modo, se trató de establecer concordancia con los estudios de adsorción efectuados para la funcionalización del sólido zeolítico, valorando su desempeño

en un intervalo de tiempo establecido (210 min), así como estimar los tiempos de saturación de los sólidos.

A continuación se presenta en la figura 43 la capacidad de adsorción de nitritos y nitratos sobre la zeolita ZSM-5 nanométrica de relación Si/Al 80, en diferentes tiempos, con la intención de evaluar las propiedades de adsorción del este sólido antes y después de su modificación orgánica.

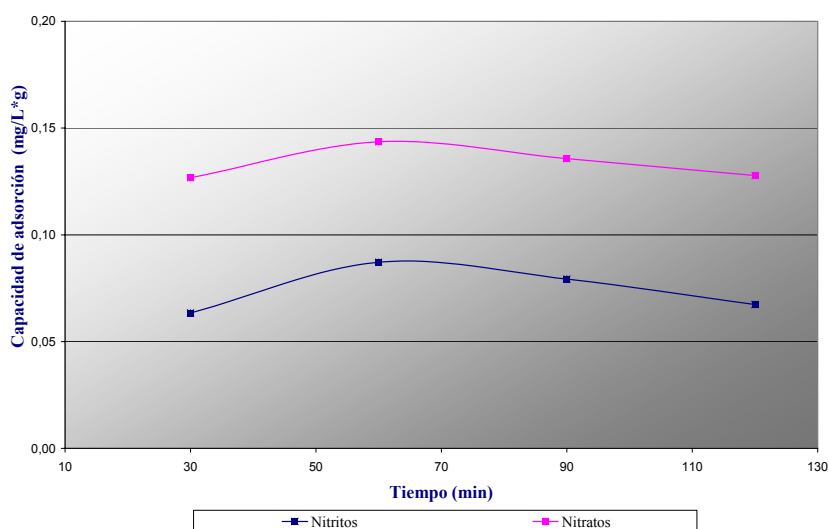


FIGURA 43 Evaluación de la capacidad de nitritos y nitratos adsorbidos por el ZSM-5 (80) en función del tiempo.

En la figura anterior se puede apreciar un comportamiento casi constante para las isothermas de adsorción de ambos contaminantes, observándose una adsorción promedio de 0,054 mg/L·g en la adsorción de los nitritos, dicho valor se encuentran muy cercano al del límite de detección del equipo de cromatografía iónica utilizado en la cuantificación de los iones, por lo cual se considera que la adsorción de nitratos por este sustrato es prácticamente nulo. Mientras que el valor de la capacidad de adsorción promedio para los iones nitratos fue de 0,14 mg/L·g, lo que indica que la ZSM-5 posee capacidad de adsorción muy baja de estos iones sin poseer la modificación orgánica.

A continuación se presentan las gráficas de capacidad adsorción de iones de nitritos y nitratos, en orden sucesivo de acuerdo a las relaciones de Si/Al anteriormente especificadas para los ZMS, mostrando el comportamiento del porcentaje de capacidad de adsorción en función del tiempo, lo que permite estimar el comportamiento de saturación del sólido por el adsorbato.

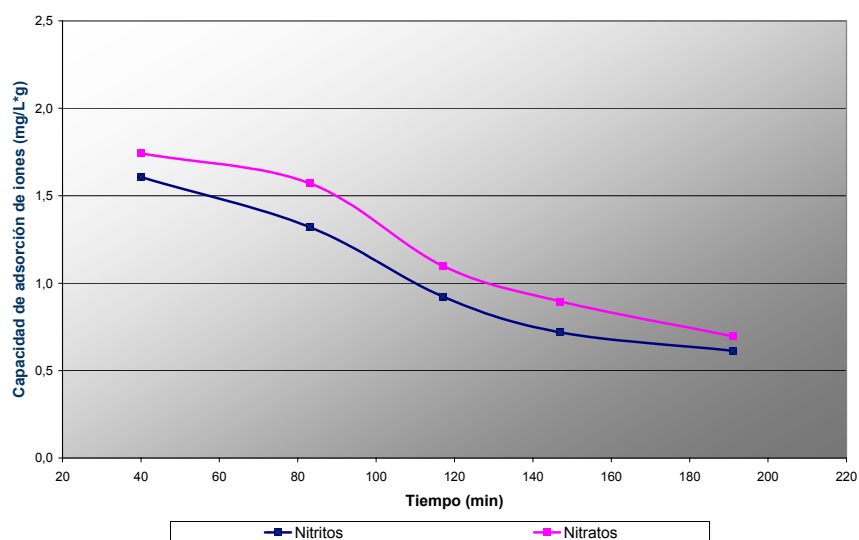


FIGURA 44 Evaluación de la capacidad de nitritos y nitratos absorbidos por el ZMS (20) en función del tiempo.

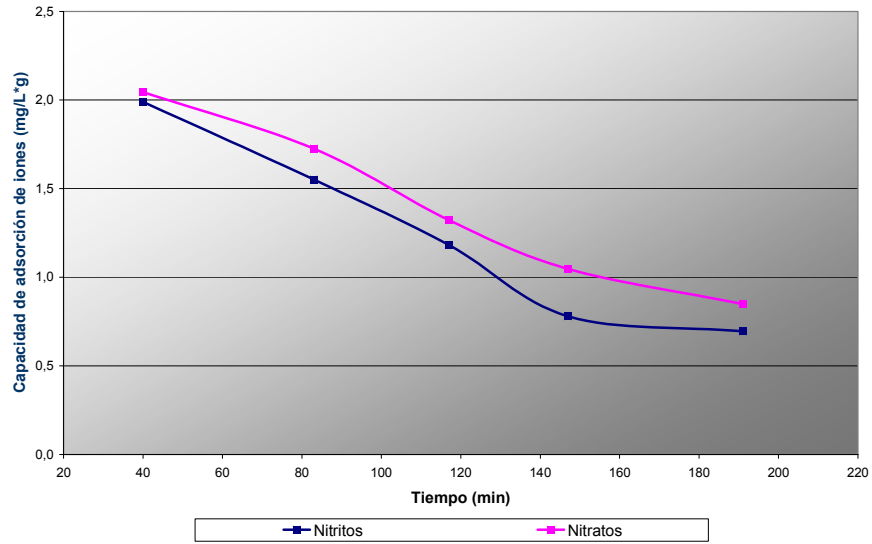


FIGURA 45 Evaluación de la capacidad de nitritos y nitratos adsorbidos por el ZMS (50) en función del tiempo.

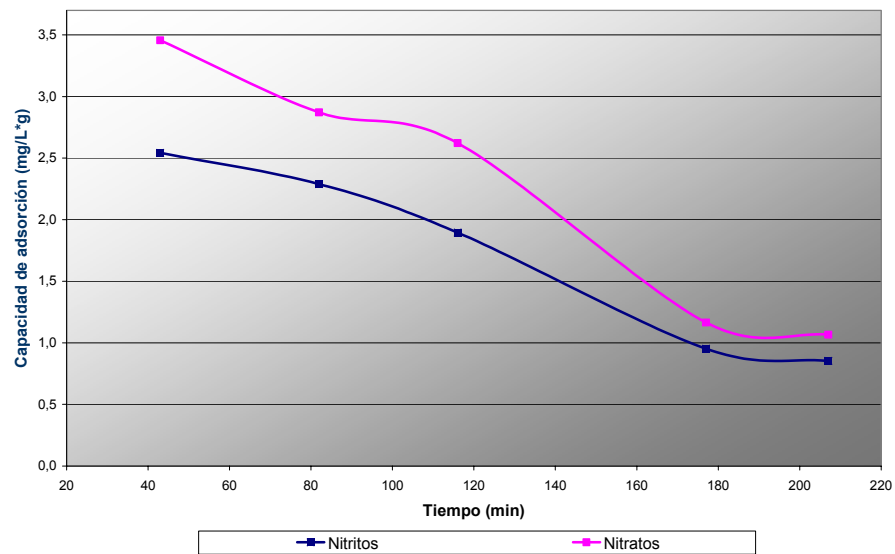


FIGURA 46 Evaluación de la capacidad de nitritos y nitratos absorbidos por el ZMS (80) en función del tiempo.

En las figuras 44, 45, 46, se presenta la evaluación de la capacidad de adsorción de NO_2^- y NO_3^- en función del tiempo para los diferentes sólidos nanométricos, se observa la tendencia a un mayor porcentaje de adsorción de los iones nitratos con respecto a los nitritos. Igualmente se aprecia que inicialmente dichos procesos son más efectivos, lo que pudiera deberse a la saturación de los centros activos del material a medida que transcurre en tiempo.

Otro aspecto importante a destacar de las gráficas anteriores es el hecho de que a medida que la relación de Si/Al aumenta, se amplía el rango de capacidad de adsorción durante el tiempo de estudio empleado en la investigación [30 a 210 min] es decir, se aprecian valores de [0,6 a 1,5] mg/L*g en el ZMS (20), [0,7 a 2] mg/L*g para el ZMS (50) y de [0,9 a 2,5] mg/L*g para el ZMS (80) en nitritos. De manera similar se observa el mismo comportamiento en la adsorción de nitratos, con un rango de [0,7 a 1,8] mg/L*g en el ZMS (20), [0,8 a 2,1] mg/L*g para el ZMS (50) y [1 a 3,5] mg/L*g para el ZMS (80).

Los valores de capacidad de adsorción después de su modificación orgánica mostraron un incremento considerable con respecto a la zeolita no modificada, obteniéndose mejoría en la adsorción en relaciones ZMS (80)/ZMS-5 (80) de 11 veces mayores para los iones nitritos y de 8 veces para los iones nitratos en los casos de menor adsorción, mientras que se tuvieron relaciones de 36 veces mayores para los nitritos y 27 veces para los nitratos en el mejor de los casos.

Se pudo comprobar que la modificación orgánica de los sólidos hace posible la adsorción de los iones nitratos. Mientras que, los estudios efectuados con los nitritos demuestran incrementos considerables en la capacidad de adsorción de los sólidos empleados para este ion.

Los resultados presentados anteriormente corroboran que la funcionalización de los sólidos zeolíticos con moléculas de surfactante (HDTMA-Br), puede mejorar las propiedades de estos materiales y permitir la adsorción de estos iones.

En las figuras 47 y 48 se presentan los gráficos correspondientes a la adsorción de nitritos y nitratos de manera individual para las distintas relaciones de Si/Al.

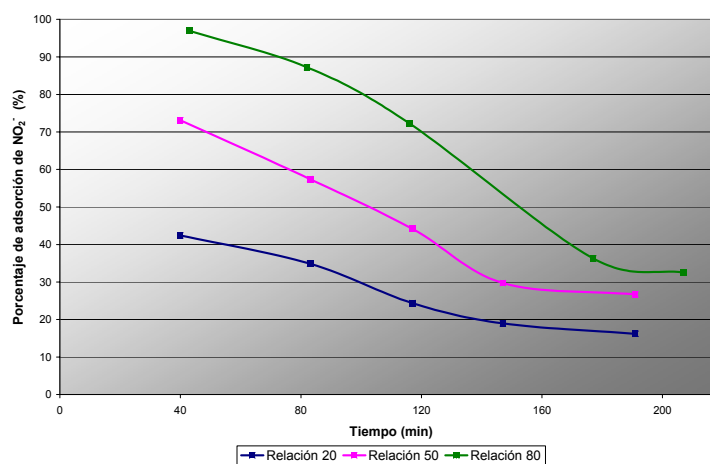


FIGURA 47 Evaluación de la cantidad de nitritos adsorbidos por sólidos nanométricos de diferentes relaciones Si/Al en función del tiempo.

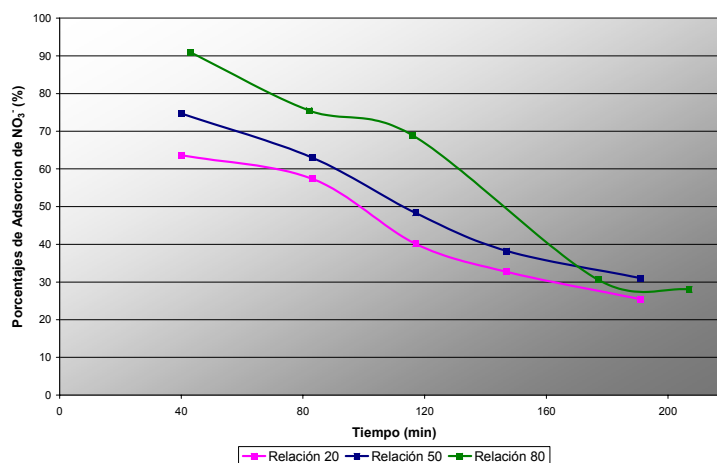


FIGURA 48 Evaluación de la cantidad de nitratos adsorbidos por sólidos nanométricos de diferentes relaciones Si/Al en función del tiempo.

En las figuras 47, 48 se observa un aumento en los porcentajes de adsorción de iones nitritos y nitratos, a medida que incrementa de la relación Si/Al. Este comportamiento puede explicarse a través del hecho de que una disminución del

contenido de aluminio, genera un aumento en la hidrofobicidad del sólido ⁽¹²⁾, lo que mejora la adsorción del surfactante sobre el soporte zeolítico ⁽¹⁵⁾ y en consecuencia producirá una mayor capacidad de adsorción para los iones en estudio (NO_2^- y NO_3^-). Otro aspecto importante a señalar, es el observado en las figuras 47 y 48 es el hecho de que los ZMS en sus distintas relaciones de Si/Al no saturaron su capacidad para la adsorción de los iones durante el tiempo de estudio, mostrando además una tendencia hacia la estabilidad de sus capacidades de adsorción en el tiempo. Se obtuvieron valores de capacidad de adsorción a un tiempo máximo de equilibrio de 207 min. entre 0,6 y 0,8 mg/L*g para los nitritos y 0,6 a 1 mg/L*g para los nitratos en los sólidos modificados de tipo nanométrico. Estos resultados permiten confirmar, que dichos materiales poseen una buena capacidad en la adsorción de estos iones. Además es importante destacar que todos los sólidos (ZMS) muestran a 207 minutos (el tiempo máximo del estudio) capacidad para seguir adsorbiendo dichos iones.

Los ZMS preparados mostraron una mayor capacidad de adsorción de los iones nitratos con respecto a los iones nitritos, en todas las relaciones de síntesis preparadas, este hecho puede ser atribuido a diferentes razones ⁽⁵⁰⁾:

1. El ión nitrito es la base conjugada del ácido nitroso, el cual es un ácido débil (pKa), que está presente solo en soluciones acuosas diluidas, donde puede descomponerse para formar agua y trióxido de dinitrógeno (N_2O_3), ácido nítrico u óxido nítrico (NO). Por otra parte el ión nitrito es inestable y su oxidación a nitrato en el agua se produce fácilmente, debido a que pertenece a un estado intermedio de oxidación de los compuestos del nitrógeno. Esta descomposición de los iones NO_2^- pudiera explicar los bajos porcentajes de estas especies.
2. El ión nitrato es la base conjugada del ácido nítrico (HNO_3). El ácido nítrico es un ácido fuerte el cual se disocia en medio acuoso produciendo iones nitrato e iones hidrónio (H_3O^+). El nitrato es un ión estable, soluble en agua, posee una buena movilidad en soluciones acuosas. Lo que pudiera facilitar su adsorción en las moléculas del surfactante anclado.

En la figura 49 y 50 se presentan los gráficos de la capacidad de adsorción de las zeolitas convencionales modificadas con surfactante, de relaciones de Si/Al 30 y 106. El mismo se presenta con la finalidad de comparar el comportamiento de estos sólidos con las zeolitas modificadas de tipo nanométrico, y determinar cual sólido posee la mayor capacidad de adsorción de nitritos y nitratos, para ser considerados con fines de aplicación industrial.

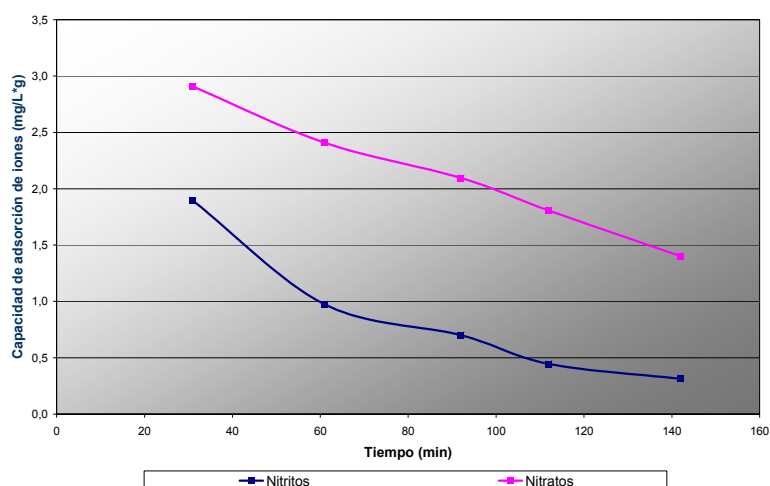


FIGURA 49 Evaluación de la capacidad de nitritos y nitratos adsorbidos por el ZMS (30) convencional en función del tiempo.

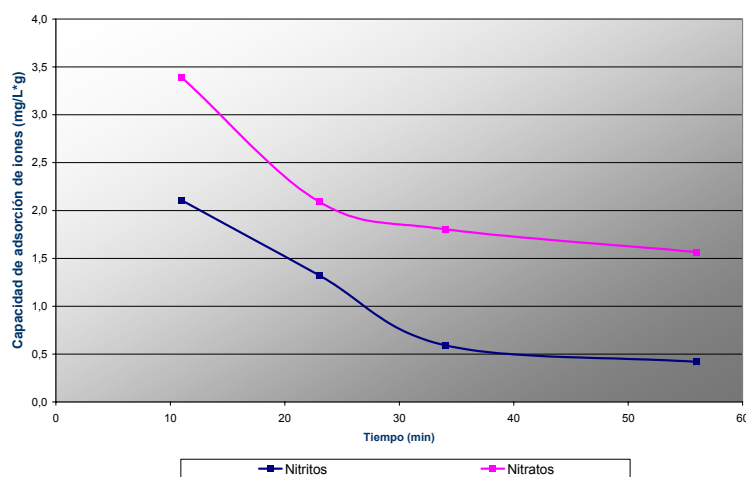


FIGURA 50 Evaluación de la capacidad de nitritos y nitratos adsorbidos por el ZMS (106) convencional en función del tiempo.

En la figura 49 y 50 se observa el estudio de los equilibrios de adsorción sobre los sólidos convencionales, en los cuales se presenta un comportamiento similar al de los sólidos de tipo nanométricos, es decir un mayor capacidad de adsorción de iones nitratos que de nitritos, para ambas relaciones Si/Al. Por otra parte, se demuestra que a mayor relación de Si/Al ocurre una mayor adsorción de estos iones, lo cual pudiera deberse a el aumento de la hidrofobicidad del material a medida que su contenido de aluminio disminuye.

En la tabla 12 se muestran las capacidades de adsorción máxima de cada sólido, así como el tiempo de saturación de los mismos.

TABLA 12 Capacidades máxima de adsorción de las ZMS

ZMS	Capacidad máxima de adsorción de NO_2^- (mg/l*g)	Capacidad máxima de adsorción de NO_3^- (mg/l*g)	Capacidad máxima de adsorción de NO_2^- (%)	Capacidad máxima de adsorción de NO_3^- (%)
20-N	1,6	1,7	42,4	63,7
50-N	1,99	2,05	73,1	74,7
80- N	2,5	3,5	97,0	90,9
30-C	1,9	2,9	62,9	58,2
106-C	2,1	3,5	84,3	67,8

N; nanométricas, C; convencional

En tabla 12 se resalta en negrilla, los resultados obtenidos para el sólido nanométrico ZMS 80, quien presenta la máxima capacidad de adsorción para los contaminantes en estudio. Esto estaría en concordancia con lo referenciado en la literatura ⁽⁴⁸⁾, dado que este sólido posee la mayor capacidad de intercambio catiónico externo (CICE), lo que le permite en consecuencia adsorber una mayor cantidad de surfactante y así mejorar su eficiencia en la remoción de los nitritos y nitratos en el medio acuoso. Adicionalmente se observa el aumento de la capacidad de adsorción a medida que la relación de Si/Al aumenta. Es importante destacar que los sólidos de tipo nanométrico, poseen en comparación a los convencionales, una mayor capacidad adsorción para ambos iones (nitritos y nitratos), tal y como se demostró en las figuras 49 y 50 mostradas anteriormente.

Otro aspecto resaltante presentado en la tabla 12, es que el sólido nanométrico ZMS (80) presenta mayor capacidad de adsorción de iones nitritos y nitratos con respecto a el sólido convencional de relación Si/Al 106, lo que pudiera ser

atribuido al hecho de que el sólido ZMS 80 pueda poseer una mayor capacidad de intercambio catiónico en comparación a los sólidos obtenidos en la síntesis convencional ⁽²⁶⁾, ello desde luego permite una mejor adsorción del surfactante sobre la superficie externa de dicho soporte, lo que se traduce en una mayor adsorción de las especies contaminantes a eliminar, en este caso iones de NO_2^- y NO_3^- .

4.4 Variación de pH sobre el sólido de mayor adsorción

En las figuras 51 y 52 se presentan las gráficas correspondientes a los estudios de adsorción de nitritos y nitratos para el sólido nanométrico ZMS 80 a distintos pH. Los valores empleados en dicho estudio se encuentran dentro del rango de pH comúnmente encontrado en agua potable [6,5 a 8,5] ⁽¹⁾, permitiendo simular el comportamiento del sólido frente a una posible variación de este parámetro. Además de permitir la evaluación del comportamiento sobre el equilibrio de adsorción de iones NO_2^- y NO_3^- de estos materiales modificados (ZMS).

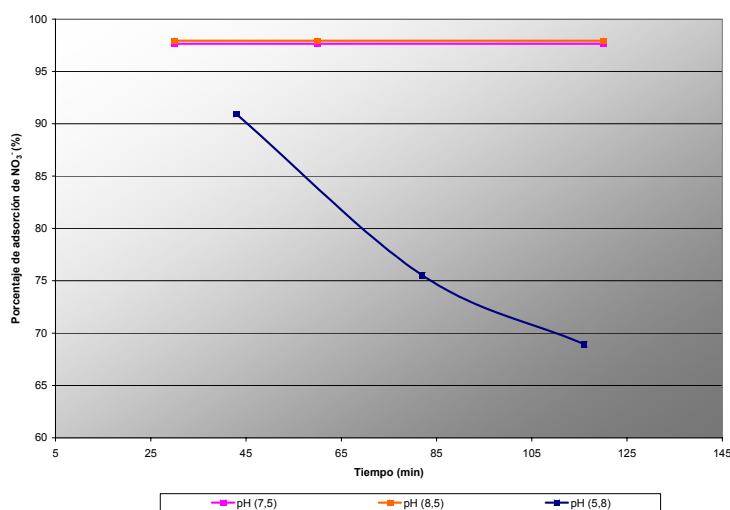


FIGURA 51 Evaluación de la cantidad de nitratos adsorbidos por el ZMS (80) en función del pH.

La figura 51 presenta una mayor capacidad de adsorción de nitratos a pH 7,5 seguido por una solución a pH 8,5 observándose una mejor actuación del material adsorbente sobre soluciones a pH neutro y soluciones básicas.

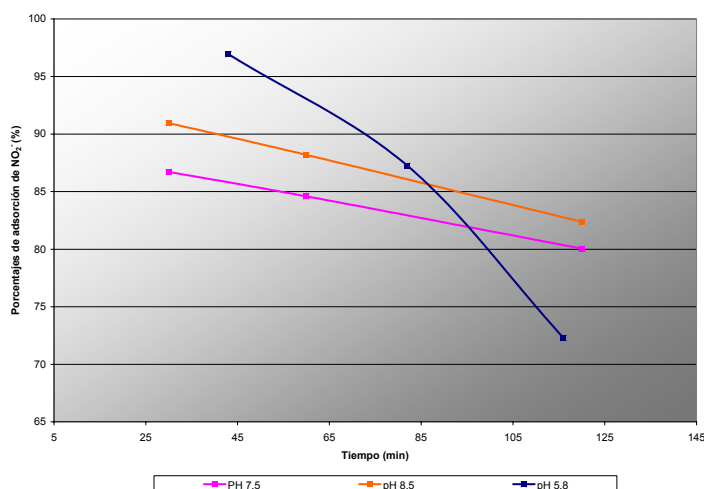


FIGURA 52 Evaluación de la cantidad de nitritos adsorbidos por el ZMS (80) en función del pH.

La figura 52 presenta la una mayor capacidad de adsorción de nitritos para el pH 5,8 seguido por el pH 8,5 lo que implica un mejor comportamiento en soluciones ácidas. Este comportamiento es atribuido al hecho de que la disminución de pH implica la presencia de una menor cantidad de iones OH^- , lo que favorece la migración de iones nitritos hacia los sitios activos del material adsorbente, por efecto de una mayor disponibilidad en el mismo, traduciéndose en una capacidad de adsorción mayor.

El estudio anterior, permiten demostrar que la capacidad de adsorción del sólido ZSM 80, es afectada por el pH, observándose en el caso de los nitritos, una disminución del porcentaje de adsorción de estos iones. Este comportamiento puede atribuirse a la facilidad de transformación que poseen los iones nitritos a iones nitratos, así como la inestabilidad de dichos iones en soluciones acuosa. Mientras que en el caso de los nitratos, la capacidad de adsorción es favorecida, aumentando la adsorción del material sobre este ion, mostrando además una mayor estabilidad en adsorción durante el tiempo de estudio.

En base a los resultados obtenidos en el presente Trabajo Especial de Grado se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- ❖ La síntesis de los sólidos ZSM-5 de tipo nanométricos posee enormes ventajas con respecto a la síntesis convencional, ya que permite obtener sólidos bien estructurados, en menor tiempo y costo de producción.
- ❖ Los sólidos ZSM-5 nanométricos permiten una mejor adsorción de surfactante en comparación a los sólidos ZSM-5 convencionales, debido a que poseen cristales de composición no uniforme, que les permite obtener una mayor capacidad de adsorción de los iones en estudio.
- ❖ La adsorción de surfactante sobre la superficie de los sólidos zeolíticos crece a medida que la relación de Si/Al aumenta.
- ❖ La modificación orgánica de los sólidos ZSM-5 con el surfactante HDTMA-Br mejoran la capacidad de adsorción de iones nitritos, mientras que permite la adsorción de iones nitratos.
- ❖ El sistema de lecho fijo permite una buena adsorción de iones nitritos y nitratos en soluciones acuosas, de manera rápida y efectiva.
- ❖ Los ZMS preparados poseen una capacidad de adsorción de iones nitratos mayor con respecto a los iones nitritos.
- ❖ El sólido con mayor capacidad de adsorción de los iones nitritos y nitratos fue el ZMS (80) nanométrico.

- ❖ Es factible el empleo de estos materiales en la adsorción de iones nitritos y nitratos, tanto por poseer una buena capacidad de adsorción, como por la simplicidad y el bajo costo en la elaboración de los mismos.
- ❖ La variación del pH en la solución tratante modifica la capacidad de adsorción de los iones nitritos y nitratos en los ZMS.

En base a las experiencias obtenidas en el desarrollo de este Trabajo de investigación se pueden establecer las siguientes recomendaciones:

- ❖ Realizar el estudio de adsorción zeolita-surfactante en el sólido ZMS 80 con concentraciones de HDTMA mayores, de manera de ampliar el estudio de adsorción.
- ❖ Descartar el uso de la técnica de UV-Visible para la cuantificación del HDTMA-Br en soluciones acuosas, debido a que este surfactante no posee elementos cromóforos, los cuales permiten obtener señales estables o reproducibles.
- ❖ Descartar la técnica del pastillaje de ZMS-KBr para la cuantificación y medición de señales IR en sólidos ZMS que posean concentraciones de HDTMA-Br menores de 67 mMol/L.
- ❖ Complementar el estudio de adsorción en el ZMS 80, utilizando una muestra de agua que posea iones NO_2^- y NO_3^- de origen natural, para evaluar el desempeño del mismo en presencia de elementos o iones interferent

1. Página Web; www.lenntech.com/espanol/nitratos.htm.
2. KLOHN W. y Wolter W., Perspectives on food and water. International Conference of Water Sustainable Development, Paris. (1998) p.1.
3. EPA report, Clean Water Action Plan-The first year. Future. 1999 p. 3.
4. SPALDING R. F y Exner M. E., J. Environ. Quality, 22 (1993) 392.
5. ECKHARDT D. A V. y Stackelberg P. E., Groundwater, 33 (1995) 1019.
6. FRASER P., Chilvers C., Beral V Y Hill M. J., Int. J. Epidemiology, 19 (1) (1980) 3.
7. FRIED J. J., Nitrate contamination: Exposure, consequence and control. Bogardi I y R. D. Kuzelaka Eds. Spring-Verlag, Berlin, Alemania. P. 3-11.
8. NIXON N., "Water & Energ. Mgmt", 139 (1992) 27.
9. GILLMAN R. W., "Nitrate contamination: exposure, consequence and control", Bogardi I y R. D. Kuzelka Eds. Spring-Verlag, Berlin, Alemania. P. 181-199.
10. GIANETTO G., "Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales", Editorial Innovación Tecnológica. Caracas, (1990).

11. GIANNETTO G, MONTES, A y RODRIGUEZ, G., “Zeolitas. Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales”. Editorial Innovación Tecnológica. Facultad de Ingeniería. 2ª edición, (2000).
12. RAMOS L, R. Sánchez, M., Hernández M., “Remoción de Metales Pesados de Solución Acuosa por medio de Clinoptilolitas Naturales”. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, (2001) 17 (3) 129-136.
13. SULLIVAN, E.J, Hunter, D.B and Bowman, R. S., “Fourier- Transform Raman Spectroscopy of Sorbed HDTMA and the mechanism of chromate sorption to surfactant- modified clinoptilolite”. Environ. Sci. Technol. (1998) (32) 1948-1955.
14. GHIACI M, Abbaspur, A. and Kalbasi, R. J.,” Equilibrium Isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM- 41”. Department of chemistry university of technology, Isfahan 84156, Iran. Received in revised form 1 March (2004).
15. L RAMOS, R., “Eliminación de contaminantes en aguas”. Centro de investigación y estudios de postgrados. Facultad de ciencias químicas. Universidad autónoma de San Luis Potosí. México (2004).
16. SCHULZE-Markuch D, D Pillai, S D, Guan H, Bowman R. Couroux E, Hielscher F, Totten J, Espinosa I Y, Kretzschmar T., “Surfactant-modified Zeolite can protect drinking water wells from viruses and bacteria”. (2002). *EOS* 83:193-201.

17. LI Z, Burt, T. and Bowman R., "Sorption of ionizable organic solutes by surfactant modified Zeolite". Environ. Sci. Technol, **(2000)** 34, pp 3756-3760.
18. LI Z, Anghel I. and Bowman R S., "Sorption of oxyanions by surfactant-modified Zeolite". J Dispersion Sci. Technol. **(1998)** (19) 843-857.
19. TOMAS M, Dakovic A., Rottinghaus G, Matijasevic S, Durizicz M., "Surfactant modified Zeolite-new efficient adsorbents for mycotoxins Micro porous Mesoporous Materials". 18 July **(2003)** (61)1-3, 173-180.
20. BRITO J., "adsorción de 1-propil mercaptano sobre catalizadores de cobalto y molibdeno soportados". Trabajo Especial de Grado, Dpto. de Química U.S.B. **(1987)**.
21. SALAGER J L., "EL mundo de los surfactantes, Surfactantes catiónicos", Cuadernos FIRP S311-A ULA **(1992)**.
22. ROSEN M J., "Surfactants and Interfacial Phenomena", Wiley-Intersciences, New York 3rd edition **(2004)**, Japanese the 2nd edition **1994**.
23. ANTÓN de Salager, R Salager J L., "Surfactantes" FIRP. Cuaderno 300. Universidad de los Andes. Ingeniería Química, Mérida, Venezuela **(1990)**.
24. DE PEÑA, Y P, Gallego M., Varcácel M., "Journal Anal. At. Spectrom". 9 **(1994)** 961 HOELDERICH W.F.; Stud. Surf. Sci. Catal., 41 **(1988)** 83.
25. SKOUG, D. y West, D., "Análisis Instrumental". Nueva Editorial Interamericana. 2^a Ed. México, **(1984)**.

26. CHENG Y, Wang J., "Preparation and characterization of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template". Department of environmental science and engineering. Materials Letters 59 (2005) 3427-3430.
27. BRECK D. W., "Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use". Editions Wiley, New York, (1974).
28. BARRERA Betzabeth., "Preparación y caracterización de los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos del tipo Pt-Sn/H [Al] ZSM5 y Pd-Sn/H [Al] ZSM5". Trabajo Especial de Grado. U.C.V (2004).
29. HAGGERTY G M. and Bowman R S., "Sorption of inorganic anions by organo-zeolites". Environ. Sci. Techno. (1994). (28) 452-458.
30. JASEN, J C, Van Der Gage, F J y Van Bekkum, H. Zeolite, 4 (1984) 369.
31. JACOBS P y Martens, J. "Síntesis of High Silica Aluminosilicate Zeolites", Elsevier, Amsterdam, (1987).
32. URBINA, C., "Memorias Taller de caracterización Básica de Materiales Catalíticos y Adsorbentes". Mérida. (2000). Pág. 65.
33. BOWMAN R S., "Applications of Surfactant-Modified Zeolite to environmental remediation". Microporous Mesoporous Mat. (2003) (61) 68-74.
34. Li Z, Gallus L., "Surface configuration of Sorbed hexadecyl-trimethylammonium on kaolinite as indicated by surfactant and counterion sorption, cation desorption, and FTIR. Department of Geosciences, University of

Wisconsin-Parkside, 900 Wood Road, Kenosha, WI 53141, USA. Colloids and Surfaces A; Physicochem. Eng. Aspects 264 (2005) 61-67.

35. AFZALI D, col., "Thermal modified kaolinite as useful material for separation and preconcentration of trace amounts of manganese ions". Science Direct. Available online 14 August (2004).
36. VUJAKOVI A D, Tomaevianovi M, Dakovi A. and Dontur V. T., "The adsorption of sulfate, hydrogenchromate and dihydrogenphosphate anions on surfactant- modified clinoptilolite". Applied Clay Science (2000) (17) 5-6, 267-277.
37. GHIACI M , Abbaspur A and Kalbasi R J., " Internal versus external surface active sites in ZSM-5 Zeolite Part1- Fries rearrangement catalyzed by modified and unmodified H₃PO₄/ZSM-5". Applied Catalysis A: General 298 (2006) 32-39.
38. SHERMAN J D., " Proceeding of the National Academy of United Status of America" (1999) Vol. 96, Issue 7, March 30, 3471-3478.
39. SCHULZE-MARKUCH D, Bowman R S, Pillai S D, and Guan H., "Field evaluation of the effectiveness of surfactant modified Zeolite and iron – oxide-coated sand for removing of viruses and bacteria from ground water". Ground Water Monitoring and Remediation (2003) (23), 68-74.
40. OLSON D.H.; HAAG, W.O.; LAGO, R.M., "J. Catal.", 106 (1980) 390.
41. JAYNES W. and Clay Boyd S., " Mineral tipi and organic compounds sorption by hexadecyltrimethylammonium- exchanged clays". Soil Sci. Soc. Am. J. (1991) 55, pp 43-48.

42. LI Z, Roy S. and Bowman R.S., “Long Term chemical and biological stability of surfactant- modified Zeolite”. *Environ. Sci Technol.* **(1998)** (32) 2628-2632.
43. SULLIVAN E.J, Hunter D.B, and Bowman R. S.,” Topological and thermal properties of surfactant- modified clinoptilolite studied by tapping -mode atomic force microscopy and high- resolution thermogravimetric analysis”. *Clays Clay Min.* **(1997)** (45) 42-53.
44. GHIHIACI M. KIA, R. Kalbasi R., “Investigation of thermodynamic parameters of cetyl pyridinium bromide sorption onto ZSM-5 and natural clinoptilolite”. *The Journal of Chemical thermodynamics* **(2004)**, 95-100.
45. HUI Chen, Zhou W, Zhu Kun, Zhan H., Jiang, M., “Sorption of ionizables organic compound on HDTMA – modified loess soil”. *Science of the Total Environment* **(2004)**, 326, 1-3 217-223.
46. MEZIANI M. J, Benalla H, Zajac J, Partyka S, and Jones D. J., “Adsorption of a cationic Gemini surfactant from aqueous solution onto aluminosilicate powders of the MCM-41 type: effect of pores size and co-adsorption of phenol”. *Journal of Colloid and Interface Science.* **(2003)**. 362-371.
47. BOSH P. y Schifter.,” La zeolita: Una piedra que hierve”. Fondo de Cultura económica”, México, D.F **(1997)**.
48. Li Z., “Use of surfactant-modified zeolites as fertilizer carriers to control nitrate release”. Department of Geosciences, university of Wisconsin- Parkside Kenosha. WI 53141. USA. Accepted 8 October **(2002)**.

49. MELO L., “transformation sélective de L'acétone en methylisobutylcétone sur des catalyseurs Pt et PdHZSM5”.Docteur de L'Université de Poitiers. Faculté des sciences fondamentales et appliquées. **(1992)**.
50. FERNÁNDEZ N R., “Estudio de la concentración de nitratos, nitritos y amonio en el agua de consumo del partido de moreno – provincia de buenos aires “. Trabajo de investigación de grado correspondiente a la carrera de Ingeniería en Ecología .Universidad de Flores, **(2005)**.
51. DEROUANE E G, Gilson J P, Gabelita Z, Mousty-Desbuquoit and Verbiste J., J.Catal 71 **(1981)** p. 447.

APÉNDICE I

Cálculo de la relación Si/Al y la fórmula de celda unitaria

El valor de la suma de los átomos de silicio y aluminio en las estructuras zeolíticas utilizadas es conocido, con este valor y los valores de concentración obtenidos por medio del análisis químico, es posible conocer la relación Si/Al de cada uno de los soportes utilizados.

El resultado del análisis químico elemental para la zeolita ZSM5 es mostrado a continuación, con la finalidad de visualizar el método de cálculo del parámetro Si/Al de la zeolita.

Elemento	Concentración (ppm)	Porcentaje peso/peso (%/)
Si	391300	39.13
Al	12800	1.28

CONCENTRACIÓN MOLAR DE SILICIO:

$$C(\text{mol/l}) = \frac{391300 * 0.100g}{0.1l * 28.08 \frac{g}{mol}}$$

$$C(\text{mol/l}) = 13935 \text{mol/l}$$

CONCENTRACIÓN MOLAR DE ALUMINIO:

$$C(\text{mol} / l) = \frac{12800 * 0.100g}{0.1l * 26.98 \frac{g}{mol}}$$

$$C(\text{mol} / l) = 474$$

$$\frac{Si}{Al} = \frac{13938}{474}$$

$$\frac{Si}{Al} = 29,4$$

Como la suma de los átomos de silicio y aluminio en la estructura de las zeolitas del tipo ZSM-5 es igual a 96, y de la relación Si/Al se tiene un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, del cual se pueden obtener los valores de Si y Al necesarios para calcular la fórmula de celda unitaria.

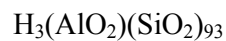
$$Si + Al = 96$$

$$Si = 93$$

$$Si/Al = 29.37$$

$$Al = 3$$

Por lo tanto, la fórmula de celda unitaria de éste sólido es:



APÉNDICE II

Cálculo de la capacidad de adsorción en los sólidos

El cálculo de las capacidades de adsorción de los diferentes sólidos zeolíticos empleados en la adsorción de los iones nitritos y los iones nitratos, se realizó a través de la siguiente ecuación:

$$C, A(\text{mg} / \text{L} * \text{g}) = \frac{C_{\text{inicial}}(\text{mg} / \text{L}) - C_{\text{final}}(\text{mg} / \text{L})}{M(\text{g})}$$

Donde:

C, A : Capacidad de Adsorción

C_{inicial} : Concentración inicial del ion

C_{final} : Concentración final del ion

M : Masa del adsorbente

APÉNDICE III

Cálculo del porcentaje de adsorción de los sólidos

El cálculo del porcentaje de adsorción de los diferentes sólidos zeolíticos empleados en la adsorción de los iones nitritos y los iones nitratos, se realizó a través de la siguiente ecuación:

$$P, A(\%) = \left[\frac{C_{inicial} (mg / L * g) - C_{adsorbido} (mg / L * g)}{C_{inicial} (mg / L * g)} \right] * 100$$

Donde:

P, A : Porcentaje de Adsorción

$C_{inicial}$: Concentración inicial del ion

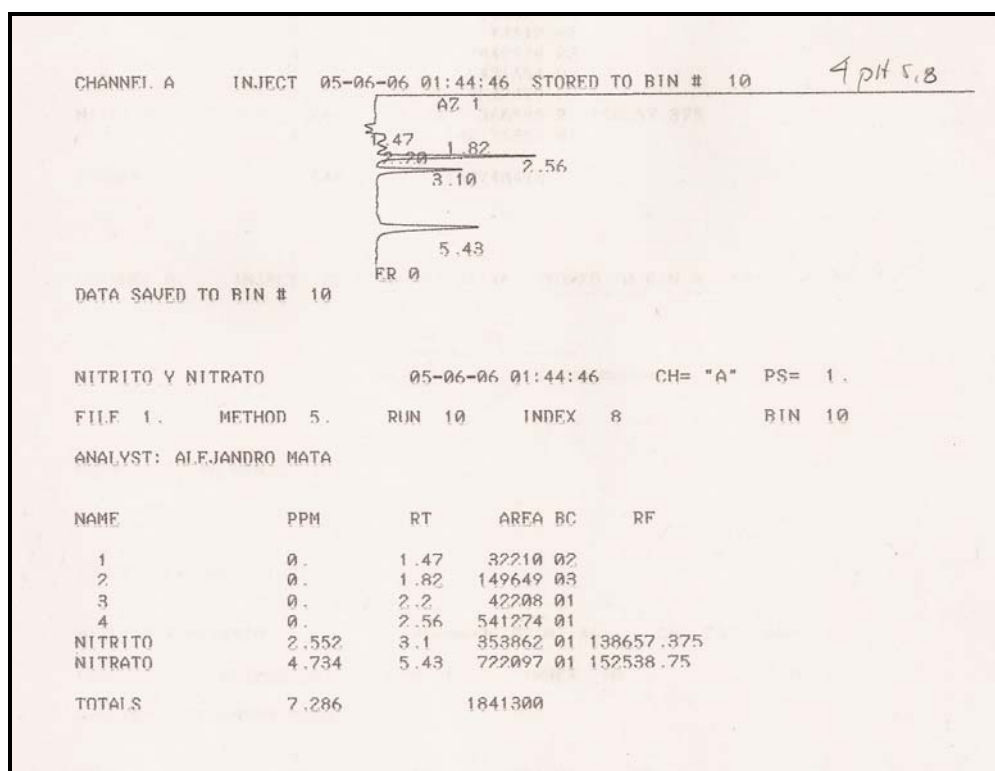
$C_{adsorbida}$: Concentración adsorbida del ion; $(C_{inicial} - C_{final})$

M : Masa del adsorbente

APÉNDICE IV

Cromatograma modelo de los nitritos y nitratos

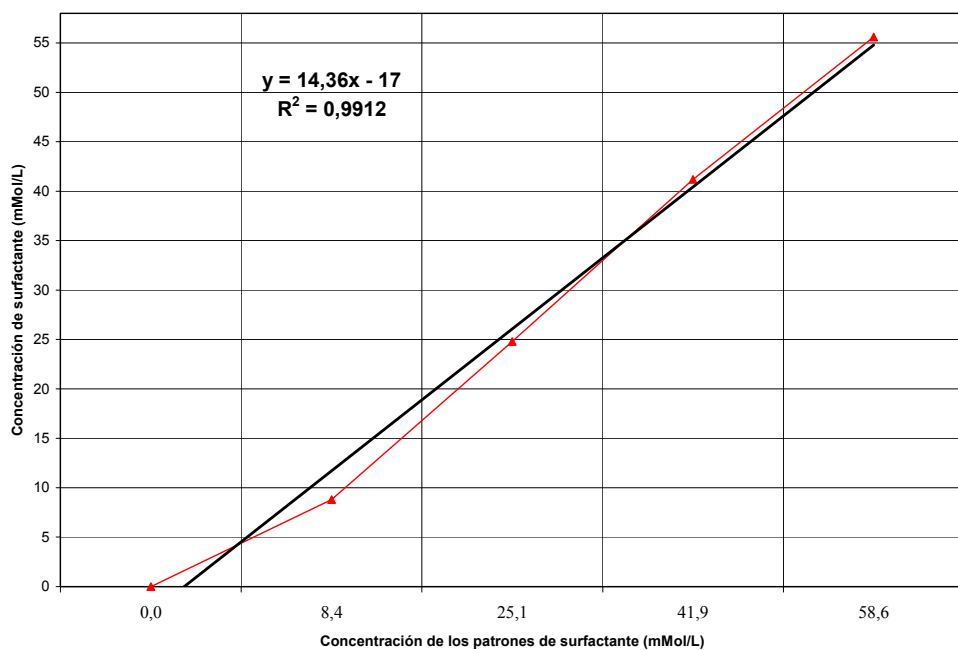
En este apéndice muestra uno de los cromatogramas utilizados para la determinación de la concentración final de la solución saliente del sistema de adsorción, el este se observa los picos característicos de los iones nitritos y nitratos presentes en la solución.



APÉNDICE V

Curva de calibración del método de titulación de agentes tensoactivos

En el presente apéndice se muestra la grafica de calibración del método empleado en la titulación de las soluciones sobrenadantes resultantes de la modificación de los sólidos (paso 2, Capítulo 3), con la intención de corroborar la precisión del método empleado.



APÉNDICE VI

Reporte de tipo del área superficial específica (ASE)

Sample: 3 ZSM-5 nanométrica Maria Veliz

Operator: Roger Solano

Submitter: UCV

File Name: C:\ASAP2010\ROGER\UCV\000-476.SMP

Started: 2/1/07 6:23:21PM Analysis Adsorptive: N₂

Completed: 2/1/07 11:52:43PM Analysis Bath: 77.35 K

Report Time: 2/5/07 9:39:18AM Thermal Correction: No

Sample Weight: 0.1867 g Smoothed Pressures: No

Warm Freespace: 19.1567 cm³ Cold Freespace: 57.0619 cm³

MEASURED

Equil. Interval: 5 secs

Low Pressure Dose: None

Analysis Log

Relative Pressure	Pressure (mmHg)	Vol Adsorbed (cm ³ /g STP)	Elapsed Time (HR:MN)	Saturation Press.(mmHg)
			01:39	766.77789
0.000002200	0.00169	0.0405	01:51	
0.000102835	0.07889	33.3122	03:26	
0.000795496	0.61030	34.9977	03:36	
0.000962136	0.73817	35.1531	03:42	
0.002433410	1.86702	35.9222	03:49	
0.005364984	4.11636	36.6364	03:55	
			03:57	767.27087
0.007985462	6.12701	37.0174	04:00	
0.009757900	7.48695	37.2315	04:02	
0.028921726	22.19080	38.4275	04:05	
0.058544561	44.91954	39.3492	04:07	
0.081003824	62.15187	39.8368	04:09	
0.100711811	77.27324	40.1637	04:11	
0.120990493	92.83248	40.4405	04:13	
0.140652109	107.91827	40.6674	04:14	

0.160557878	123.19138	40.8393	04:16
0.180502338	138.49419	40.9770	04:17
0.200306046	153.68900	41.1305	04:19
0.250200502	191.97156	41.3404	04:20
0.300385130	230.47676	41.5023	04:22
0.350513596	268.93887	41.6021	04:23
0.419252029	321.67987	41.6604	04:25
0.469283665	360.06769	41.6708	04:27
0.519221315	398.38339	41.6857	04:28
0.569240065	436.76132	41.6609	04:30
0.619118650	475.03171	41.6530	04:31
0.669120496	513.39667	41.6255	04:33
0.719021514	551.68427	41.6192	04:34
0.768950214	589.99310	41.6368	04:36
0.818826731	628.26190	41.6774	04:38
0.838715338	643.52185	41.7465	04:39
0.850186931	652.32367	41.7843	04:41
0.875080404	671.42371	41.8660	04:42
0.899957171	690.51093	42.0115	04:44
0.925135745	709.82971	42.2005	04:46

Analysis Log

Relative Pressure	Pressure (mmHg)	Vol Adsorbed (cm ³ /g STP)	Elapsed Time (HR:MN)	Saturation Press.(mmHg)
0.949856359	728.79712	42.5436	04:47	
0.974618975	747.79675	43.2336	04:49	
0.980260308	752.12518	43.6527	04:51	
0.990411795	759.91412	44.5045	04:52	
0.994522060	763.06781	45.2765	04:54	
0.973741636	747.12360	44.0821	04:56	
0.934235762	716.81189	42.5932	04:58	
0.907153436	696.03241	42.1923	05:00	
0.881758252	676.54742	41.9945	05:02	

0.856586598	657.23395	41.8779	05:04
0.831497516	637.98383	41.7952	05:06
0.806454651	618.76917	41.7183	05:08
0.799749120	613.62421	41.6909	05:09
0.750028200	575.47479	41.6795	05:11
0.681170087	522.64197	41.6642	05:12
0.631073857	484.20459	41.6716	05:14
0.581072250	445.83981	41.6738	05:16
0.530940025	407.37482	41.7071	05:17
0.481011364	369.06601	41.6938	05:19
0.430973364	330.67331	41.6676	05:20
0.380979433	292.31442	41.6248	05:22
0.350182396	268.68475	41.5728	05:23
0.300136660	230.28612	41.4793	05:25
0.250204758	191.97482	41.3446	05:26
0.200190900	153.60065	41.1277	05:28
0.140413623	107.73528	40.6760	05:30

BET Surface Area Report

BET Surface Area: 142.0626 ± 2.7301 m²/g

Slope: 0.030748 ± 0.000585

Y-Intercept: -0.000106 ± 0.000068

C: -290.012252

VM: 32.634068 cm³/g STP

Correlation Coefficient: 9.974763e-01

Molecular Cross-section: 0.1620 nm²

Relative Pressure (cm ³ /g STP)	Vol Adsorbed	1/ [VA*(Po/P - 1)]
0.000002200	0.0405	0.000054
0.000102835	33.3122	0.000003

0.002433410	35.9222	0.000068
0.005364984	36.6364	0.000147
0.007985462	37.0174	0.000217
0.009757900	37.2315	0.000265
0.028921726	38.4275	0.000775
0.058544561	39.3492	0.001580
0.081003824	39.8368	0.002213
0.100711811	40.1637	0.002788
0.120990493	40.4405	0.003404
0.140652109	40.6674	0.004025
0.160557878	40.8393	0.004683
0.180502338	40.9770	0.005375
0.200306046	41.1305	0.006090
0.250200502	41.3404	0.008072

t-Plot Report

Micropore Volume: 0.054773 cm³/g
 Micropore Area: 121.9791 m²/g
 External Surface Area: 20.0835 m²/g
 Slope: 1.298387 ± 0.111589
 Y-Intercept: 35.410828 ± 0.454122
 Correlation Coefficient: 9.78551e-01
 Thickness Range: 3.5000 to 5.0000 Å
 $t = [13.9900 / (0.0340 - \log(P/P_o))] 0.5000$
 Surface Area Correction Factor: 1.00
 Density Conversion Factor: 0.001547

Total Surface Area (by BET): 142.0626

Relative Pressure	Statistical Thickness (Å)	Vol Adsorbed (cm ³ /g)
0.000002200	1.5678	0.0405
0.000102835	1.8651	33.3122

0.005364984	2.4639	36.6364
0.009757900	2.6158	37.2315
0.028921726	2.9825	38.4275
0.058544561	3.3236	39.3492
0.081003824	3.5256	39.8368
0.100711811	3.6838	40.1637
0.120990493	3.8350	40.4405
0.140652109	3.9740	40.6674
0.160557878	4.1096	40.8393
0.180502338	4.2418	40.9770
0.200306046	4.3708	41.1305
0.250200502	4.6911	41.3404
0.300385130	5.0147	41.5023
0.350513596	5.3472	41.6021
0.419252029	5.8306	41.6604
0.469283665	6.2118	41.6708
0.519221315	6.6260	41.6857
0.569240065	7.0850	41.6609
0.619118650	7.5997	41.6530
0.669120496	8.1914	41.6255

BJH Adsorption Pore Distribution Report

$t = 3.5400 \times [-5.0000 / \ln(P/P_0)]^{0.3330}$

Radius Range: 8.5000 to 1500.0000 Å

Adsorbate Property Factor: 9.530000 Å

Density Conversion Factor: 0.001547

Fraction of Pores Open at Both Ends: 0.000

Pore Radius Range (Å)	Average Radius (Å)	Incremental Pore Volume (cm ³ /g)	Cumulative Pore Volume (cm ³ /g)	Incremental Pore Area (m ² /g)	Cumulative Pore Area (m ² /g)
1762.7-1011.0	1195.6	0.001239	0.001239	0.021	0.021
1011.0- 493.8	592.0	0.001378	0.002617	0.047	0.067
493.8- 384.7	425.7	0.000680	0.003297	0.032	0.099

384.7- 195.0	233.1	0.001118	0.004415	0.096	0.195
195.0- 130.1	149.9	0.000545	0.004960	0.073	0.268
130.1- 96.7	108.5	0.000290	0.005250	0.053	0.321
96.7- 76.7	84.4	0.000222	0.005472	0.053	0.374
76.7- 63.3	68.7	0.000114	0.005586	0.033	0.407
63.3- 58.5	60.7	0.000054	0.005640	0.018	0.425
58.5- 51.5	54.6	0.000102	0.005742	0.037	0.462
51.5- 39.2	43.7	0.000025	0.005768	0.012	0.474
39.2- 14.7	15.6	0.000004	0.005772	0.005	0.479
14.7- 12.5	13.4	0.000130	0.005901	0.193	0.673
12.5- 11.0	11.7	0.000257	0.006158	0.441	1.113
11.0- 9.7	10.3	0.000432	0.006590	0.839	1.953
9.7- 8.5	9.0	0.000557	0.007147	1.232	3.184

BJH Desorption Pore Distribution Report

$t = 3.5400 \times [-5.0000 / \ln(P/P_0)]^{0.3330}$

Radius Range: 8.5000 to 1500.0000 Å

Adsorbate Property Factor: 9.530000 Å

Density Conversion Factor: 0.001547

Fraction of Pores Open at Both Ends: 0.000

Pore Radius Range (Å)	Average Radius (Å)	Incremental Pore Volume (cm ³ /g)	Cumulative Pore Volume (cm ³ /g)	Incremental Pore Area (m ² /g)	Cumulative Pore Area (m ² /g)
1766.9- 376.1	433.4	0.002011	0.002011	0.093	0.093
376.1- 152.6	182.5	0.002599	0.004609	0.285	0.378
152.6- 108.6	123.1	0.000674	0.005283	0.110	0.487
108.6- 85.5	94.2	0.000320	0.005603	0.068	0.555
85.5- 70.5	76.5	0.000177	0.005780	0.046	0.601
70.5- 60.0	64.3	0.000121	0.005901	0.038	0.639
60.0- 52.1	55.4	0.000118	0.006019	0.043	0.681
52.1- 50.3	51.2	0.000047	0.006067	0.019	0.700
50.3- 15.0	15.5	0.000183	0.006249	0.236	0.936

15.0-	13.6	14.2	0.000341	0.006591	0.480	1.416
13.6-	12.3	12.9	0.000536	0.007127	0.834	2.250
12.3-	11.1	11.6	0.000951	0.008078	1.638	3.887
11.1-	9.7	10.3	0.002192	0.010270	4.275	8.163

Summary Report

Area

Single Point Surface Area at P/Po 0.25020050 : 134.9361 m²/g

Volume

Single Point Adsorption Total Pore Volume of pores less than

1769.1654 Å Radius at P/Po 0.99452206: 0.070034 cm³/g

Pore Size

Adsorption Average Pore Radius (2V/A by

BET): 9.8596 Å