UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN

FACULTAD DE INGENIERÍA DE PROCESOS

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA DE MATERIALES

"USO DE RESIDUOS DE LADRILLO PARA LA FORMACION DE ZEOLITA SINTETICA NaP Y EVALUACION DE SU CAPACIDAD DE ADSORCION DE Pb^{2+} CONTENIDO EN SOLUCION"

TESIS PRESENTADO POR:

BACH. PUMACAJIA ZARATE, MISHELL DANNA

BACH. HUAMAN GUTIÉRREZ, MARTHA YANET

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERAS DE MATERIALES

AREQUIPA – PERÚ

2018

DEDICATORIA

A mis padres por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida, por su incondicional apoyo perfectamente mantenido a través del tiempo.

Todo lo que soy y seré ha sido posible gracias a ellos.

Muchas gracias…

Huaman Gutiérrez, Martha Yanet

Para mis abuelitos:

- *María Victoria Flores Álvarez*
- *Carlos Zarate Sandoval.*

Pumacajia Zarate, Mishell Danna

AGRADECIMIENTOS

A nuestros padres por habernos forjado como las personas que somos en la actualidad, muchos de nuestros logros se los debemos a ellos entre los que se incluye este.

.

Pumacajia Zarate, Mishell Danna y Huaman Gutiérrez, Martha Yanet

RESUMEN

La fase inicial de este trabajo fue la característica de la materia prima, que en este caso es el residuo de ladrillo, producto considerado un desecho, generado de la demolición de construcción de obra civil.

Se realizó la caracterización química y física de los residuos de ladrillo donde se evaluó su composición química y física, lo que permite que se conozca su elevado contenido en óxido de silicio y aluminio.

El objetivo principal de este trabajo experimental es sintetizar zeolitas con considerable capacidad de intercambio iónico utilizando ladrillo molido como material de aporte de SiO2 y Al2O3. Para demostrar experimentalmente la capacidad de adsorber iones Pb^{+2}.

El trabajo experimental consiste en la obtención de zeolitas sintéticas a partir de residuos de ladrillo, mediante un proceso hidrotermal. Se considera las siguientes variables independientes: Temperatura, tiempo de activación y concentración de solución activante NaOH.

Luego de obtener los resultados de análisis de capacidad de intercambio catiónico se efectúa un análisis por microscopía electrónica de barrido la cual permite ver los cristales pseudoesféricas de zeolita NaP1.

De acuerdo a los resultados experimentales obtenidos, se puede determinar que la capacidad de intercambio catiónico (CIC) se consiguió valores más altos a 140°C/2M/7horas y que corresponde a una zeolita sintética sódica NaP1 con contenido de 32.7% de cristales zeolíticos.

La remoción del material zeolítico en mg/g para el catión Pb^{+2} fue con altos valores de intercambio iónico, el catión Pb^{+2} retenido fue 124.44 mg/g para una concentración inicial de 872.00 mg/L.

Palabras Clave: Residuos, ladrillos, zeolita, sintética, NaP, adsorción, Pb^{+2}

ABSTRACT

The initial phase of this work was the characteristics of the raw material, which in this case is the residue of the brick, a product considered as waste, generated from the demolition of construction of civil works.

The chemical and physical characterization of the residues of the brick was carried out, where its chemical and physical composition was evaluated, which allows its high content and silicon and aluminum oxide to be known.

The main objective of this experimental work is to synthesize zeolites with considerable ion exchange capacity using ground brick as a material for the supply of SiO2 and Al2O3. To demonstrate experimentally the ability to absorb Pb^{+2} ions.

The experimental work consists of obtaining synthetic zeolites from brick residues, by means of a hydrothermal process. The following independent variables are considered: Temperature, activation time and concentration of NaOH acting solution.

After obtaining the results of analysis of cation exchange capacity, an analysis of scanning electron microscopy is carried out, which allows to see the pseudo-spherical crystals of zeolite NaP1.

According to the experimental results obtained, it can be determined that the cation exchange capacity (CIC) achieved the highest values at 140 ° C / 2M / 7 hours and belongs to a NaP synthetic sodium zeolite with a content of 32.7% of zeolitic crystals.

The removal of the zeolitic material in mg / g for the Pb^{+2} cation was with high ion exchange values, the Pb^{+2} cation retained was 124.24 mg / g for an initial concentration of 872.00 mg / L.

Key words: Residues, brick, zeolite, synthetic, NaP, absorb, Pb^{+2}

INDICE DE CONTENIDOS

DEDICATORIA i
AGRADECIMIENTOS ii
RESUMEN iii
ABSTRACT iv
INDICE DE CONTENIDOS v
INDICE DE TABLAS xii
INDICE DE GRAFICAS xiv
INDICE DE FIGURAS xvi
INDICE DE ECUACIONES xviii
CAPITULO I: 1
1. GENERALIDADES 1
1.1. Antecedentes del Trabajo. 2
1.2. Definición del problema. 5
1.3. Objetivos. 6
1.3.1. Objetivo General. 6
1.3.2. Objetivos Específicos. 6
1.4. Justificación de la investigación. 6
1.4.1. Justificación tecnológica. 6
1.4.2. Justificación Ambiental. 6
1.5. Hipótesis del trabajo. 7
1.6. Alcances. 7
1.7. Restricciones. 7
CAPITULO II: 8
2. MARCO TEÓRICO 8
2.1. Ladrillo. 9
2.1.1. Definición de ladrillo. 9
2.1.2. Características de los ladrillos. 9
2.1.3. Propiedad de los ladrillos. 10
2.1.3.1. Propiedades físicas relacionadas a la estética del material: 10

2.1.3.2. Propiedades ingenieriles: 11
2.2. Materia prima. 11
2.2.1. Origen de la arcilla. 11
2.2.2. Composición de la arcilla. 12
2.2.3. Características físicas de la arcilla. 13
2.3. Concepto de zeolita. 14
2.3.1. Composición y estructura 15
2.3.1.1. Clasificación estructural de las zeolitas. 17
2.3.2. Características. 18
2.3.2.1. Características físicas. 18
2.3.2.2. Características químicas. 18
2.3.3. Tipos de zeolitas. 19
2.3.3.1. Zeolitas naturales. 19
2.3.3.2. Zeolitas sintéticas. 19
2.4. Síntesis de zeolitas. 20
2.5. Caracterización de materiales zeolíticos. 28
2.5.1. Métodos difractométricos. 28
2.5.2. Métodos Espectroscópicos. 29
2.5.2.1. Resonancia magnética nuclear (RMN). 29
2.5.2.2. RMN de Si. 29
2.5.2.3. RMN de Al. 29
2.5.2.4. Espectroscopia infrarroja (IR). 30
2.6. Aplicaciones de zeolitas sintéticas 31
2.6.1. Aplicaciones de zeolitas sintéticas 31
2.6.2. Agentes deshidratantes y adsorbentes. 31
2.6.3. Catalizadores. 31
2.7. Plomo. 32
2.7.1. Reseña del Plomo como Contaminante 32
2.7.2. Características del Plomo. 34
2.7.3. Propiedades Físicas del Plomo 35

2.7.4. Propiedades Químicas del Plomo. 35
2.7.5. Fuentes de contaminación por Plomo. 36
2.7.6. Contaminación por plomo en el Perú. 37
2.7.7. Industrias acumuladoras de Plomo. 38
2.7.8. La contaminación por plomo en la actualidad. 39
2.7.8.1. El plomo en el aire 39
2.7.8.2. El plomo en el agua. 40
2.7.8.3. El plomo en el suelo. 40
2.7.9. Riesgos a la salud producidos por el plomo 40
2.7.10. Principales fuentes de plomo para el ser humano. 41
2.7.11. Niveles de plomo en la sangre 42
2.8. Toxicocinética 42
2.8.1. Absorción. 42
2.8.2. Distribución y depósito. 43
2.8.3. Excreción. 44
2.9. Adsorción. 44
2.9.1. Parámetro de adsorción. 45
2.9.2. Isotermas de adsorción. 47
2.9.2.1. Isotermas de Freundlich 48
2.9.2.2. Isotermas de Langmuir 49
CAPITULO III: 51
3. MATERIALES Y MÉTODOS 51
3.1. Generalidades. 52
3.2. Caracterización del residuo de ladrillo. 52
3.2.1. Caracterización física. 52
3.2.1.1. Densidad real. 52
3.2.1.2. Densidad aparente. 53
3.2.1.3. Porosidad. 54
3.2.1.4. Análisis granulométrico. 55
3.2.2. Características químicas. 55

3.2.2.1. Análisis químico de elementos mayoritarios. 55
3.3. Diagrama del proceso experimental..... 57
3.4. Determinación del diseño estadístico de la investigación..... 58
3.4.1. Diseño factorial 2^k con tres réplicas en el punto central de diseño 58
3.5. Recursos Materiales..... 58
3.5.1. Infraestructura..... 58
3.5.2. Equipos y materiales. 58
3.6. Diseño de experimentación..... 60
3.6.1. Identificación de variables 60
3.6.2. Diseño experimental mediante software STATISTICA. 61
3.6.2.1. Numero de experimentos..... 62
3.6.2.2. Diseño experimental mediante software STATISTICA. 62
3.7. Síntesis de zeolitas 62
3.7.1. Síntesis a escala de laboratorio..... 62
3.7.1.1. Concentración de solución activante..... 64
3.7.1.2. Temperatura de activación. 65
3.7.1.3. Tiempo de activación..... 65
3.8. Caracterización de la zeolita sintética. 66
3.8.1. Caracterización física..... 66
3.8.1.1. Densidad real y aparente..... 66
3.8.1.2. Porosidad..... 66
3.8.2. Caracterización química y análisis morfológico al SEM..... 66
3.8.2.1. Elementos mayoritarios. 66
3.9. Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC)..... 67
3.9.1. Metodología..... 68
3.9.2. Procedimientos. 69
3.10. Adsorción de catión Pb^{2+}..... 70
3.10.1. Metodología..... 70
3.10.2. Adsorción a tiempo variable. 71

3.10.2.1. Procedimiento. 71
3.10.3. Adsorción a concentración variable. 71
3.10.3.1. Procedimiento. 72
3.10.4. Isotermas de adsorción. 72
CAPITULO IV: 74
4. ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS 74
4.1. Presentación de resultados. 75
4.1.1. Residuo de ladrillo. 75
4.1.1.1. Caracterización física. 75
4.1.1.2. Densidad real y aparente 75
4.1.1.3. Porosidad. 75
4.1.1.4. Análisis granulométrico. 75
4.1.1.5. Análisis Morfológico por SEM. 77
4.1.2. Caracterización química. 77
4.1.2.1. Elementos mayoritarios. 77
4.2. Pruebas de conversión hidrotermal a nivel laboratorio. 78
4.2.1. Proporción de pérdida de peso. 78
4.2.2. Efecto de la temperatura sobre la CIC. 80
4.2.3. Efecto del tiempo de activación. 83
4.2.4. Efecto de la concentración de la solución activante sobre la CIC. 85
4.3. Síntesis de zeolitas. 85
4.3.1. Caracterización de la zeolita sintética. 85
4.3.1.1. Caracterización física. 85
4.3.1.2. Caracterización química del producto zeolítico. 86
4.4. Diseño experimental. 88
4.4.1. Análisis de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) 89
4.4.2. Análisis de la varianza ANOVA. 90
4.4.3. Diagrama de superficie y diagrama de Pareto. 92
4.4.4. Diagrama valores estimados vs valores obtenidos. 93

4.4.5. Análisis de residuos para la CIC. 94
4.4.6. Efecto individual de las variables. 96
4.4.7. Efecto de las interacciones entre dos variables. 97
4.4.8. Efecto de las interacciones entre tres variables. 99
4.4.9. Grado de interacción. 99
4.4.10. Diagramas de contorno. 101
4.5. Análisis de capacidad de intercambio catiónico (CIC). 102
4.6. Adsorción de Cationes Pb^{+2}. 103
4.6.1. Rendimiento de Adsorción de Pb^{+2}. 103
4.6.1.1. Efecto del tiempo de contacto. 103
4.7. Remoción a concentración variable 105
4.8. Isotermas de adsorción de Freundlich y Langmuir 107
4.9. Interpretación de resultados 110
4.9.1. Caracterización física del ladrillo molido. 110
4.9.2. Análisis Granulométrico. 110
4.9.3. Análisis Morfológico. 110
4.9.4. Caracterización química. 110
4.9.5. Proporción de pérdida de peso. 110
4.9.6. Efecto de la temperatura sobre la CIC. 110
4.9.7. Efecto del tiempo de activación sobre la CIC. 111
4.9.8. Efecto de la Concentración de la Solución Activante sobre la CIC 112
4.9.9. Análisis Morfológico por SEM 112
4.9.10. Diseño Experimental 112
4.9.10.1. Análisis de Varianza de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) 112
4.10. Análisis de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) 113
4.11. Rendimiento de Adsorción de Cationes Pb^{+2} 113
4.11.1. Efecto del tiempo de contacto 113
4.11.2. Remoción a Concentración Variable 113
CONCLUSIONES **115**

BIBLIOGRAFIA **116**
ANEXOS: **120**

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Comparación entre el contenido químico de la corteza terrestre y la arcilla roja común 13

Tabla 2.2: Clasificación estructural de las zeolitas según 17

Tabla 2.5: Formación de zeolitas en la naturaleza. 21

Tabla 2.6: Síntesis de una zeolita. 24

Tabla 2.7: Condiciones típicas para sintetizar algunas zeolitas. 26

Tabla 2.8: Dependencia entre el tipo de zeolita obtenida y la temperatura de calcinación del caolín 28

Tabla 3.1: Variables y niveles del diseño factorial. 61

Tabla 3.2: Matriz de la programación de las pruebas experimentales (Elaboración propia). 61

Tabla 4.1: Análisis granulométrico (Ladrillo) 76

Tabla 4.2: Composición química - Ladrillo sin tratamiento. 78

Tabla 4.3: Capacidad de intercambio catiónico (CIC) para diferentes condiciones de prueba. 80

Tabla 4.4: Densidad real de los productos obtenidos por conversión hidrotermal. 86

Tabla 4.5: Composición química - Zeolítica sintética. 87

Tabla 4.6: Variables y niveles del diseño factorial. 88

Tabla 4.7: Matriz del diseño factorial. 89

Tabla 4.8: Matriz del diseño con factores codificados para la CIC. 89

Tabla 4.9: Análisis de error para la Capacidad de Intercambio Catiónico. 91

Tabla 4.10: Diferencia entre valores experimentales y estimados para la CIC 94

Tabla 4.11: Capacidad de Intercambio Catiónico – Productos de Conversión Hidrotermal. 103

Tabla 4.12: Remoción de cationes Pb+2 con Zeolita NaP1. 104

Tabla 4.13: Remoción de catión Pb^{+2} a diferentes concentraciones. 106

Tabla 4.14: Valores de constantes de las isotermas de Freundlich 108

Tabla 4.15: Coeficiente de correlación entre los valores experimentales y la Isoterma de Freundlich. 109
Tabla 4.16: Coeficiente de correlación entre los valores experimentales y la Isoterma de Langmuir. 109

INDICE DE GRAFICAS

Grafica 2.1: Curva de cristalización de una Zeolita. 23

Grafica 4.1: Curva granulométrica. Relación entre el % acumulado pasante y el Tamaño de partícula - Ladrillo molido. 76

Grafica 4.2: V Variación de la proporción Pf/Pi en función de la temperatura de prueba. 79

Grafica 4.3: Variación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) en función de la proporción Pf/Pi. 81

Grafica 4.4: Efecto de la temperatura de conversión sobre la capacidad de intercambio. 82

Grafica 4.5: Efecto de la temperatura de conversión sobre la capacidad de intercambio catiónico 82

Grafica 4.6: Efecto del tiempo de contacto activante y solico sobre la CIC prueba 100°C/2M. 83

Grafica 4.7: Efecto del tiempo de contacto solución activante y solución sobre la CIC prueba 140°C/2M. 83

Grafica 4.8: Efecto del tiempo de contacto solución activante y solido sobre la CIC Prueba 100°C/3M. 84

Grafica 4.9: Efecto del tiempo de contacto solución activante y solido sobre la CIC Prueba 140°C/3M. 84

Grafica 4.10: Efecto de la concentración de la solución activante sobre la CIC. 85

Grafica 4.11: Diagrama de superficie para la CIC 92

Grafica 4.12: Diagrama de pareto para la resistencia a la CIC. 93

Grafica 4.13: Valores observados vs valores estimados para la CIC. 93

Grafica 4.14: Capacidad de Intercambio Catiónico como función del Tiempo de Activación para una Temperatura de activación de 140°C-Solución activante 2M. 95

Grafica 4.15: Efecto de la Temperatura sobre la capacidad de intercambio catiónico 96

Grafica 4.16: Efecto de la Concentración de la Solución Activante sobre la capacidad de intercambio Catiónico 96

Grafica 4.17: Efecto del tiempo sobre la capacidad de intercambio catiónico 97

Grafica 4.18: Efecto de la interacción entre la temperatura y la concentración de la Solución Activante sobre la Capacidad de Intercambio Catiónico 97

Grafica 4.19: Efecto de la interacción entre la temperatura y el tiempo de Activación sobre la Capacidad de Intercambio Catiónico. 98

Grafica 4.20: Efecto de la interacción entre el Tiempo de Activación y Concentración de la Solución Activante sobre la capacidad de intercambio catiónico..... 98

Grafica 4.21: Efecto de la interacción entre la Temperatura, Tiempo de Activación, y la Solución Activante sobre la capacidad de intercambio catiónico..... 99

Grafica 4.22: Efecto de la interacción entre la Temperatura y la concentración de la Solución Activante sobre la Capacidad de Intercambio Catiónico.... 100

Grafica 4.23: Efecto de la Interacción entre la Temperatura y el Tiempo de Activación sobre la capacidad de Intercambio Catiónico..... 100

Grafica 4.24: Efecto de la interacción entre el Tiempo de Activación y la concentración de la solución activante sobre la Capacidad de Intercambio Catiónico. 101

Grafica 4.25: Diagrama de contorno entre la concentración de la Solución Activante y la Temperatura de Activación sobre la Capacidad de Intercambio Catiónico 101

Grafica 4.26: Diagrama de contorno entre el Tiempo y la Temperatura de Activación sobre la Capacidad de Intercambio Catiónico. 102

Grafica 4.27: Remoción de Pb+2 (mg por g de material zeolítico) en función del tiempo de contacto. 104

Grafica 4.28: Concentración final de pb^{+2} en función del tiempo de contacto..... 105

Grafica 4.29: Remoción de Pb^{+2} (mg por g de material zeolítico) a concentración variable. 106

Grafica 4.30: Isotermas de adsorción, Prueba con Pb^{+2}..... 108

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Estructura tetraédrica básica de las zeolitas. 16

Figura 2.2: Estructura típica de las zeolitas. A. Atómica, B. Tetraédrica y C. Cristalina. 16

Figura 2.3: Síntesis hidrotermal de zeolitas. 22

Figura 2.4: Síntesis de una zeolita; mecanismo de cristalización. 25

Figura 2.5: Tipos de zeolitas sintetizadas según la proporción de óxidos 27

Figura 2.6: Secuencia cronológica del descubrimiento de elementos químicos. 34

Figura 2.7: Principales actividades generadoras de Plomo. 37

Figura 2.8: Evolución de la contaminación por plomo. 39

Figura 2.9: Acción del Plomo 43

Figura 2.10: Representación de los 6 tipos de isotermas de adsorción 47

Figura 3.1: Pesado de la muestra de ladrillo. 54

Figura 3.2: Materiales y reactor usados. 54

Figura 3.3: Preparación de la solución de NaOH. 55

Figura 3.4: Eliminación del aire de las muestras. 55

Figura 3.5: Ro-Tap para realizar el análisis granulométrico. 56

Figura 3.6: Microscopio electrónico de barrido. 56

Figura 3.7: Peso de 10g. de ladrillo molido. 63

Figura 3.8: Solución NaOH 3 Mol. 63

Figura 3.9: Contenedor de acero inoxidable, ladillo molido y solución de NaOH. 63

Figura 3.10: Carga de contenedor con ladrillo molido y solución NaOH. 64

Figura 3.11: Horno de resistencias eléctricas. 64

Figura 3.12: Soluciones activantes de NaOH. 65

Figura 3.13: Conversión hidrotermal de ladrillo molido a 120°C. 65

Figura 3.14: Mezcla de solución y solido resultante de la conversión hidrotermal. 65

Figura 3.15: Fiola con Zeolita. 66

Figura 3.16: Ebullición incipiente. 66

Figura 3.17: Productos zeolíticos obtenidos a diferentes condiciones de prueba..... 70

Figura 3.18: Productos zeolíticos obtenidos a diferentes condiciones de prueba..... 70

Figura 3.19: Solución con contenido de Na+ para determinar la CIC..... 70

Figura 3.20: Prueba de adsorción variando el tiempo de contacto..... 72

Figura 3.21: Recipientes de plástico conteniendo 150 ml de solución de Pb+2. 73

Figura 4.1: Partículas de ladrillo molido Aumento 400x. 77

Figura 4.2: Cristales Pseudoesféricas de zeolita NaP Prueba 140°C/2M/7h Aumento 624x. El análisis morfológico mediante SEM en la muestra tratada a 140ºC/2M/7 horas, muestra la formación de pseudoesferas que corresponden a la Zeolita sintética denominada sódica NaP..... 87

Figura 4.3: Cristales pseudoesféricas de zeolita NaP1. Zeolita comercial suministrada por I.Q.E S.A... Aumento 10000x..... 88

INDICE DE ECUACIONES

Ecuación 2-1 Modelo matemático de la isoterma de adsorción de Freundlich 49

Ecuación 2-2 Modelo matemático de la isoterma de adsorción de Langmuir 50

Ecuación 3-1 Formula para hallar la densidad del material sólido 53

Ecuación 3-2 Formula para densidad aparente..... 53

Ecuación 3-3 Formula para hallar la porosidad 54

Ecuación 3-4 Formula para calcular número de variables 58

Ecuación 4-1 Formula para calcular el análisis de varianza ANOVA 90

Ecuación 4-2 Fomula para el análisis de la varianza de un diseño factorial 90

Ecuación 4-3 Formula para el calculo del efecto mediante el teorema de Cochran..... 91

Ecuación 4-4 Formula para calcular el análisis de residuos..... 94

Ecuación 4-5 Formula de Isoterma de adsorción de Freundilch 107

Ecuación 4-6 Formula de Isoterma de adsorción de Largmuir..... 107

CAPITULO I: GENERALIDADES

1.1. Antecedentes del Trabajo.

Se revisaron y analizaron los siguientes trabajos de investigación:

Tesis de Investigación: "Síntesis de Zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales Termoeléctricas de Carbón", de Juan Carlos Umaña Peña; Universidad Politécnica de Catalunya, Departamento de Ingeniería Minera y Recursos Naturales, España, 2002; en el cual se considera que los sub - productos de combustión del carbón producidos en centrales térmicas, están compuestos generalmente por más de un 70% de material vítreo aluminosilicatado. Esta composición los hace potencialmente utilizables en obras de ingeniería civil o alternativamente como rellenos inertes en minería, así como adsorbentes, inmovilizadores, fuente alternativa en la extracción de Al, Fe, Si, Ge, Ga, V y Ni, y aditivos en suelos. Las cenizas volantes se caracterizan por una distribución granulométrica fina y altos contenidos en aluminio y silicio y en fases reactivas. Debido a estas propiedades, las cenizas volantes son una excelente materia prima para la síntesis de zeolitas mediante activación hidrotermal alcalina.

Los experimentos de síntesis de zeolitas se realizaron en una primera etapa mediante métodos convencionales que incluyen los ensayos de laboratorio a escala de gramos y posteriormente a escala de kilogramos. Los experimentos de síntesis de la primera etapa, a escala de gramos, permitieron la síntesis de 11 tipos de zeolitas. Los experimentos de síntesis se realizaron en bombas de digestión utilizando diferentes agentes de activación (NaOH y KOH) y variando los parámetros de síntesis: concentración de activante, relaciones de solución activante/ceniza, temperatura de activación, presión y tiempo de activación. Además de los experimentos mediante métodos convencionales de activación hidrotermal, se realizaron experimentos de síntesis mediante microondas que permitieron reducir el tiempo de síntesis de 10 a 30 minutos.

El estudio de las aplicaciones de las zeolitas obtenidas se encaminó a su utilización como intercambiador iónico (en soluciones preparadas en el laboratorio, en aguas residuales reales y en lixiviados provenientes de muestras de suelos contaminados) y a su uso como filtros moleculares para la retención de gases. En soluciones preparadas en el laboratorio, las zeolitas NaP1, herschelita, Linde F y chabazita potásica destacan por sus valores de intercambio iónico obtenido (entre 160 y 250 meq•100 g -1) para la mayoría de los

cationes analizados. El intercambio de amonio en la mayoría de las zeolitas estudiadas dan valores cercanos a los 30 mg NH4+ g-1, resaltando el valor alcanzado por un material preparado con altos contenidos en herschelita (37 mg NH4+ g -1).

Tesis de Investigación, "Valorización de Cenizas Volantes para la Síntesis de Zeolitas mediante Extracción de Sílice y Conversión Directa. Aplicaciones Ambientales", de Natalia Moreno y Palmerola; Universidad de Catalunya Departamento de Ingeniería Minera y Recursos Naturales, Barcelona España, 2002; en el cual se centra en la síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de carbón y las aplicaciones ambientales de los materiales zeolíticos resultantes. La síntesis de zeolitas se realizó utilizando dos procesos diferentes: a) la extracción de Si de la ceniza volante y la subsiguiente síntesis de zeolita pura mediante la combinación del extracto resultante con una solución rica el Al, y b) mediante la zeolitización de la ceniza volante por conversión directa.

El estudio del tratamiento hidrotermal utilizando calentamiento convencional y microondas sugieren que la disolución de Si y Al de las cenizas volantes depende de los siguientes factores: a) tipo de fases de Al-Si que la componen, b) tipo de concentración del extractante, c) temperatura, d) relación solución extractante/ceniza volante, e) agitación y f) tiempo. Los contenidos altos de Al, Si y Na en los lixiviados dan lugar a la saturación y precipitación de fases zeolíticas en el residuo de extracción. Consiguientemente, para el diseño del proceso de extracción deben considerarse las finalidades siguientes: a) alcanzar una extracción alta de Si y b) convertir simultáneamente el residuo de extracción en un producto zeolítico con aplicación industrial.

Los mejores rendimientos de extracción de sílice de las cenizas volantes, en función de las condiciones estudiadas, fueron las siguientes 405 g SiO2/Kg en una etapa de extracción (equivalente a 121 6 g zeolita A/Kg) 368 g SiO2/Kg en una etapa de extracción con microondas (equivalente a 1104 g zeolita A/Kg) 250 g SiO2/Kg en una etapa de extracción con previo tratamiento térmico (equivalente a 750 g zeolita A pura/ Kg) 210 g SiO2/Kg en dos etapas de extracción (equivalente a 630 g zeolita A/Kg). Los resultados experimentales de extracción y caracterización mostraron que los parámetros que favorecen la extracción de Si de las cenizas son: a) alto contenido de Si, b) alta proporción de SiO2 en la matriz

vítrea y en otras fases altamente solubles, como sílice opalina, y c) una relación SiO2/Al2O3 alta.

Los experimentos de retención de metales realizados con muestras de agua con altas concentraciones en metales mostraron que las dosis de zeolita óptimas oscilan entre 5 y 40 g/L, dependiendo de la concentración de metales y de la CEC de la zeolita utilizada. Así, las zeolitas A y NaP1 tienen mayor afinidad para Ca2+ y Mg2+. A partir de una evaluación cualitativa de los resultados obtenidos se obtuvo la siguiente afinidad para los cationes estudiados:

Fe3+>Al3+>Pb2+>Pb2+>Cd2+>Zn2+>Mn2+>Ca2+=Sr2+>Mg2+

Tesis de Investigación, "Síntesis de Zeolitas a partir de Cenizas de carbón provenientes de la Combustión de la Termoeléctrica de Zipaquira", de Paola Andrea Benavides Hernández y Efren Mendoza Estebán; Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga, 2007; en el cual se obtienen zeolitas a partir de cenizas de la combustión del carbón, usando como materia prima una mezcla de ceniza volante con escoria. Para tal fin se realizaron trabajos de caracterización física, química y mineralógica de la ceniza, para conocer la influencia de estas propiedades en el proceso de síntesis. Además, se desarrollaron tratamientos de lixiviación y un proceso de extracción magnética de óxidos de hierro para eliminar las impurezas presentes en la ceniza.

La síntesis de zeolitas se realizó mediante el método convencional de ensayos de laboratorio a escala de gramos, que permitieron conocer 9 tipos de zeolitas. Las pruebas se llevaron a cabo empleando reactores cerrados de acero utilizando diferentes agentes de activación (NaOH y KOH) y variando parámetros de síntesis: concentración de activante, relación activante/ceniza, temperatura de activación, tiempo de activación. Finalmente se realizó la caracterización de las zeolitas obtenidas por difracción de Rayos X, donde las condiciones más adecuadas para la síntesis fueron:

- Soluciones activantes : NaOH y KOH
- Concentración de soluciones activantes : 2.0, 2.5 y 3.0 M
- Temperatura de activación : 100 y 140ºC
- Tiempo de activación : 7 y 9 horas

Con estos antecedentes y con la bibliografía encontrada relacionada con la síntesis de zeolitas a partir de residuos industriales, consideramos tener una base suficiente para la ejecución exitosa del presente trabajo de investigación.

1.2. Definición del problema.

En recientes años, el problema ambiental ha cobrado gran importancia en nuestro país. Muchos de los problemas socio -económicos están relacionados directamente con el tema que contempla el impacto que tiene cualquier sistema o proceso productivo.

Como una alternativa al problema ambiental, las partículas zeolitas activadas han venido ganando un lugar importante en el tratamiento de aguas residuales, debido a sus propiedades físicas y químicas particulares; su abundancia en muchos depósitos y sobre todo su disponibilidad. En particular, las zeolitas debido a su alta capacidad de intercambio catiónico son las que mejores resultados ofrecen en los procesos de limpieza de efluentes industriales.

Por lo indicado anteriormente, el presente trabajo de investigación se centra en la evaluación de la capacidad de adsorción de Pb2+ en partículas zeoliticas a partir de residuos de ladrillo a fin de aprovechar sus altos contenidos en sílice y alúmina.

Para el proceso de obtención requiere someter el residuo de ladrillo a un proceso de conversión hidrotermal empleando soluciones activantes alcalinas para disolver la fase vítrea y posteriormente llegar a la cristalización de fases zeoliticas.

Por lo tanto, a fin de lograr el objetivo propuesto; es necesario determinar las condiciones adecuadas para obtener un producto zeolítico de alta capacidad de intercambio catiónico y que el mismo pueda ser capaz de adsorber Pb^{2+}.

1.3. Objetivos.

1.3.1. Objetivo General.

Obtener zeolitas sintéticas del tipo NaP a partir de residuos de ladrillos y demostrar la capacidad de adsorción de Pb^{2+} en solución.

1.3.2. Objetivos Específicos.

- Establecer las condiciones óptimas de formación del producto zeolítico, (Temperatura, Tiempo y Concentración de solución de ataque).
- Caracterizar el producto zeolítico física y químicamente de acuerdo a las condiciones óptimas establecidas.
- Determinar la capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) del producto zeolítico obtenido.

1.4. Justificación de la investigación.

1.4.1. Justificación tecnológica.

El presente trabajo de investigación permitirá desarrollar un proceso para obtención de zeolita sintética de alta capacidad de adsorción de plomo para el tratamiento de aguas residuales mineros e industriales, aprovechando la disponibilidad de residuos de ladrillo provenientes de la actividad de la construcción a fin de otorgarle un valor agregado ya que en el momento constituye un pasivo ambiental

1.4.2. Justificación Ambiental.

Este trabajo de investigación se desarrolla en el marco de la búsqueda de nuevos materiales adsorbentes de bajo costo y con capacidad de retener cationes de metales pesados presentes en solución. Para lograr la remoción de metales pesados que se encuentran en aguas industriales, relaves, entre otros. Para así lograr la recuperación de aguas.

Se aprovecharía los residuos del sector de construcción, en específico el ladrillo, mejorando con esto las condiciones medio ambientales y disminuyendo el impacto visual que produce este residuo.

1.5. Hipótesis del trabajo.

Es factible que el residuo de ladrillo se logre sintetizar por conversión hidrotermal, zeolitas del tipo NaP, con la finalidad de adsorber el Pb2+ disuelto en solución.

1.6. Alcances.

El trabajo de investigación tiene como fin ayudar a disminuir la contaminación visual que producen los residuos de ladrillos del sector construcción, una vez lograda la síntesis de la zeolita por conversión hidrotermal a partir de los residuos de ladrillos; seria aplicada para la adsorción de metales pesados como es el Pb^{2+}, que se encuentra en aguas industriales, relaves, entre otros. Con el fin de disminuir el impacto ambiental que generan estas aguas contaminadas.

1.7. Restricciones.

En el proceso de conversión hidrotermal se emplearán temperaturas entre 100 y 140ºC y un tiempo de tratamiento entre 7 y 9 horas a fin de encarecer el proceso experimental.

En este trabajo de investigación se evaluará la capacidad de adsorción de Pb^{2+} por las partículas zeolíticas.

CAPITULO II:
MARCO TEÓRICO

2.1. Ladrillo.

2.1.1. Definición de ladrillo.

Los ladrillos son pequeñas piezas cerámicas en forma de paralelepípedo, formadas por tierras arcillosas, moldeadas, comprimidas y sometidas a una cocción. Pueden utilizarse en toda clase de construcciones por ser su forma regular y fácil su manejo (Moreno, 1981).

(Gallegos Vargas, 2005); (A.W. Hendry, 1997) definen al ladrillo como el componente básico para la construcción de la albañilería y la construcción.

(Schneider, 1980), (Marotta, 2005) y (Somayaji, 2001) lo definen como una pequeña unidad de arcilla quemada para albañilería, de forma rectangular.

La Norma Técnica Peruana 331.017 (revisada el 2015) denomina al ladrillo como la unidad de albañilería fabricada con arcilla, esquisto arcilloso, o sustancias terrosas similares de ocurrencia natural, conformada mediante moldeo, prensado o extrusión y sometida a un tratamiento con calor a temperaturas elevadas (quema).

El presente trabajo se refiere a las unidades prismáticas fabricadas con arcilla y sometida a cocción con aplicaciones específicas en muros de albañilería.

2.1.2. Características de los ladrillos.

El ladrillo está destinado principalmente a la construcción de muros, tabiques, suelos, etc., por lo que debe ser invulnerable a los efectos de la intemperie, y poseer suficiente resistencia a la compresión.

Del (Del Rio, 1975), (Moreno, 1981), (Somayaji, 2001) y (Gallegos Vargas, 2005), coinciden en que un ladrillo considerado como bueno, para muros de albañilería, debe poseer las características generales siguientes: estar bien moldeado, lo que da lugar a caras planas, lados paralelos y los bordes y ángulos agudos. Ser poroso, sin exceso, para poder tomar bien el mortero, no contener sales solubles para no propiciar la eflorescencia, poseer un sonido metálico al ser golpeado con un martillo u otro objeto similar, puesto que cuando se da este sonido es una muestra que el ladrillo está bien cocido y no tiene defectos como fisuras.

Así mismo debe contar con una geometría homogénea, compacta, luciente y exenta de caliches, no debe estar demasiado cocido ya que produciría una unidad de color violáceo o negruzco, con una estructura vitrificada y brillosa, con deformaciones y grietas. Un ladrillo demasiado cocido es muy duro pero la resistencia queda anulada por las fisuras. Tampoco debe estar poco cocido o blando, pues podría desmoronarse fácilmente y daría un sonido sordo. En resumen, las características físicas del ladrillo son que debe tener una buena cocción, un color uniforme, un sonido claro y seco al ser golpeado.

El Reglamento Nacional de Edificaciones (Norma E.070 Albañilería) manifiesta que el ladrillo no tendrá materias extrañas en sus superficies o en su interior, tales como guijarros, conchuelas o nódulos de naturaleza calcárea. Además el ladrillo estará bien cocido, tendrá un color uniforme y no presentará vitrificaciones. No tendrá resquebrajaduras, fracturas, hendiduras o grietas u otros defectos similares que degraden su durabilidad y/o resistencia. No tendrá manchas o vetas blanquecinas de origen salitroso o de otro tipo.

Según la NTP 331.017, los ladrillos estarán libres de defectos, deficiencias y tratamientos superficiales, incluyendo recubrimientos, que pudieran interferir con la adecuada colación del ladrillo o perjudicar significativamente la resistencia o el desempeño de la construcción.

2.1.3. Propiedad de los ladrillos.

Las propiedades principales de las unidades de albañilería deben entenderse en su relación con el producto terminado, que es la albañilería.

Se pueden dividir en dos categorías mayores:

2.1.3.1. Propiedades físicas relacionadas a la estética del material:

- Color: Depende de su composición química de la materia prima y de la intensidad del quemado. De todos los óxidos comúnmente encontrados en las arcillas, el hierro tiene el mayor efecto sobre el color.
- Textura: Es el efecto en la superficie o la apariencia que presenta la unidad como resultado de la forma de elaboración (Somayaji, 2001).

2.1.3.2. Propiedades ingenieriles:

Algunas propiedades físicas y mecánicas de los ladrillos de arcillas son las siguientes (Gallegos Vargas, 2005):

Relacionadas con la resistencia estructural:

- Resistencia a la compresión: Propiedad mecánica que le permite al ladrillo soportar a compresión.
- Variabilidad dimensional con relación a la unidad nominal, o mejor con relación a la unidad promedio y, principalmente, la variabilidad de la altura de la unidad.
- Alabeos, medidos como concavidades o convexidades en las superficies de asiento.
- Succión o velocidad inicial de absorción en la cara de asiento.

Relacionadas con la durabilidad:

- Absorción: Propiedad física que hace referencia a la capacidad de retener una sustancia (agua) en estado líquido.
- Resistencia a la congelación: Capacidad de los ladrillos de soportar bajas temperaturas sin perder sus propiedades ni sufrir fracturas.
- Resistencia al fuego: Propiedad física de los ladrillos que consiste en soportar altas temperaturas sin sufrir daños.
- Aislamiento térmico: Propiedad física que no permite la transferencia de calor, ya que tiene una baja conductividad térmica.

2.2. Materia prima.

2.2.1. Origen de la arcilla.

El término arcilla, que se considera y define de muchas maneras, es ariable y difícil de precisar. Desde el punto de vista de su origen, la arcilla no tiene significado unitario ya que puede ser un depósito sedimentario, un producto de meteorización, un producto hidrotermal o ser el resultado de una síntesis.

La imprecisión del término arcilla radica en que conceptualmente es diferente para el ceramista, el geólogo, el edafólogo o el fabricante de ladrillos (Besoain, 1985).

(Del Rio, 1975), define la arcilla como una roca terrosa, como un producto secundario proveniente de la destrucción de materiales antiguos silicatados y aluminosos.

Otros autores como (Kohl, 1975), precisan que las arcillas son producto de la erosión química de las rocas. De una manera más ambigua (Del Busto, 1991) considera que es una clase especial de tierra, formada por descomposición de rocas mediante la acción de agentes ambientales.

La definición más completa parece ser la propuesta por (Rhodes, 1990), que indica que la arcilla constituye un agregado de minerales y de sustancias coloidales que se han formado mediante la desintegración química de las rocas alúminas. Ésta ha sido obtenida por procesos geológicos de envejecimiento del planeta. Debido a que el proceso de envejecimiento es continuo y ocurre en cualquier punto del planeta, es considerada un material corriente y bastante abundante.

La gran mayoría de las rocas que conforman la corteza terrestre están formadas de feldespato ya que es el mineral más común de la Tierra. A este tipo de rocas formadas por feldespato se le conoce como rocas feldespáticas. Debido a la descomposición de estas rocas es que se da origen a la formación de arcilla (Rhodes, 1990).

2.2.2. Composición de la arcilla.

La arcilla, en su estado natural, está compuesta de uno o, como es el caso general, varios minerales arcillosos. En esencia los minerales de arcilla son silicatos de aluminio, pero también hay presente productos hidratados de la descomposición de las rocas aluminosas y silicatadas, y otras sustancias como fragmentos de rocas, de óxidos hidratados, álcalis y materiales coloidales (Del Rio, 1975).

Como ya se ha mencionado anteriormente, las arcillas se presentan en la naturaleza, derivadas directamente de la degradación natural de las rocas ígneas o de los feldespatos en depósitos aluviales o eólicos (Gallegos Vargas, 2005). Es por eso que la composición química de la corteza terrestre y la de la mayoría de las arcillas es muy similar como se muestra en la **Tabla 2.1**, donde los contenidos de sílice y de alúmina son los más altos dentro de la composición de los minerales (Rhodes, 1990).

Tabla 2.1: Comparación entre el contenido químico de la corteza terrestre y la arcilla roja común

Componente	Corteza Terrestre (%)	Arcilla Roja Común (%)
SiO2	59.14	57.02
Al2O3	15.34	19.15
Fe2O3	6.88	6.7
MgO	3.49	3.08
CaO	5.08	4.26
Na2O	3.84	2.38
K2O	3.13	2.03
H2O	1.15	3.45
TiO2	1.05	0.91

Fuente: Bibliografía (Rhodes, 1990)

Algunos autores como (Rhodes, 1990) y (Clews, 1969) proponen la siguiente fórmula molecular de la arcilla: Al2O32SiO22H2O. Esta fórmula no incluye las impurezas que siempre están presentes. Por tal motivo la fórmula anterior hace referencia a una arcilla pura que recibe el nombre de caolín.

2.2.3. Características físicas de la arcilla.

Es indudable que la caracterización de la arcilla depende de la complejidad y proporción de los componentes que la constituyen (Besoain, 1985).

La distribución granulométrica es una variable de suma importancia, dado que de ella va a depender el grado de empaquetamiento de las partículas y, por tanto, las propiedades físico-mecánicas de los elementos hechos con arcilla tales como porosidad, absorción de agua, resistencia a la flexión, etc. Debido a que el tamaño de los granos de arcilla puede variar mucho dependiendo el tipo de arcilla al que se esté refiriendo, las propiedades físicas de las arcillas también varían (Rhodes, 1990).

Existen grandes cantidades de arcillas que cuentan con un porcentaje elevado de partículas cuyo diámetro es inferior a un micrón (0.001mm). La forma de estas partículas es delgada,

plana y alargada. La arcilla cuenta con un área superficial por unidad de volumen muy grande, producto de la combinación de tamaño de sus partículas y su forma.

La proporción de los minerales en una arcilla varía con el tamaño del gránulo, es decir, hay tendencia a que se concentren algunos minerales entre límites de determinado tamaño. Así, el cuarzo, y más aún el feldespato, se acumula preferentemente en la fracción de la arcilla gruesa (2-0.2μ ϕ). Por el contrario, los minerales propios de la arcilla son los más abundantes en las fracciones más finas. Por lo general, en tamaños menores a 0.2μ ϕ, existen sólo minerales de arcilla y algunos óxidos. La determinación completa de una arcilla sólo puede lograrse efectuando las segregaciones o fraccionamientos de tamaño adecuados. Una correcta identificación debe preservar las características que exhiben los minerales en su estado natural (Besoain, 1985).

2.3. Concepto de zeolita.

Por definición, las zeolitas son aluminosilicatos hidratados con cationes alcalinos y alcalinotérreos, que presentan una infinidad de estructuras tridimensionales. Al igual que el cuarzo y los feldespatos, estos minerales pertenecen a la familia de los tectosilicatos; por lo tanto, no son arcillas, y presentan una estructura tridimensional de tetraedros de Si 04.

Esta disposición de tetraedros entrelazados, da una relación Si/0 de 2/1, y una estructura eléctricamente neutra. No obstante, en la estructura de las zeolitas, algunos de los iones, sí son cargas positivas, son sustituidos por aluminio trivalente, lo que da una deficiencia de carga positiva. Según Muinpton (1984), esta carga positiva, puede ser neutralizada por la presencia de cationes mono o bivalentes, tales como el Ca2+,Na+ etc. Una fórmula empírica que nos propone Mumpton, sería:

M2/n 0.Al203 x Si02 y H2O

En donde "M" serían los cationes alcalinos o alcatinotérreos; “n” el valor de dicho catión; “x” sería de 2 a 1 O; y la “y” oscilaría entre 2 y 7. De esta manera, la fórmula de una zeolita natural, como la clinoptilolita, sería:

(NaK) 20 Al2O3 10 S1O2 6H2O y (Na4K4) (Al2Si4O) 96.24 H2O

En cuanto a la estructura, mientras el armazón estructural del cuarzo y feldespatos es denso y herméticamente empaquetado, el de las zeolitas es remarcablemente abierto, alcanzando el v o l u m e n de vacío en algunas especies hasta del 50 %. El armazón de estos minerales, consiste en anchas cavidades abiertas y rellenadas por agua, que pueden estar interconectadas en una, dos, o tres dimensiones, dando lugar después de una deshidratación, a un crista permeable con un sistema de canales o posiciones adyacentes a las cavidades para poder ser, posteriormente, intercambiados por otros cationes. Esta gran facilidad de intercambio catiónico, cifrada en mEq/100g., es una de las principales propiedades de estos minerales, además de la deshidratación e hidratación y tamiz molecular. (Bascuñan & Sosa, 1997)

2.3.1. Composición y estructura.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de elementos de los granos I y II, en particular, Na, K, Mg, Ca, Sr y Ba. Se representan mediante la fórmula empírica siguiente:

M2/nO . Al2O3 . y Si02 . wH2O

Donde, M representa el ion intercambiable, n su estado de oxidación, y es 2 o mayor y w representa el agua contenida en los orificios de la zeolita.

La unidad básica de la estructura de una zeolita son los tetraedros de [SiO4]4- y [AlO4]5- que se unen entre sí compartiendo sus oxígenos (**Figura 2.1**). La sustitución de Si (IV) por Al (III) origina un exceso de carga negativa que le confiere a la zeolita una elevada capacidad de intercambio catiónico (CIC). Además, dichos tetraedros constituyen una red tridimensional que definen el tamaño de poro de la zeolita. Estos microporos aportan a la zeolita la propiedad de adsorber moléculas gaseosas.

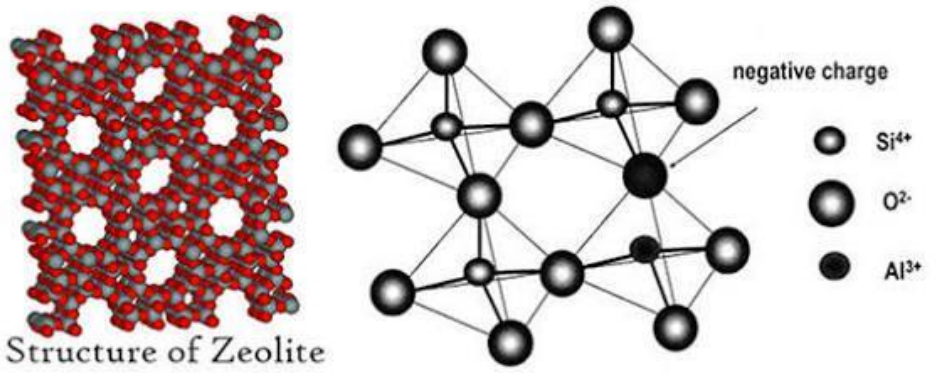


Figura 2.1: Estructura tetraédrica básica de las zeolitas.

Fuente: Bibliografía (Natalia, 2003)

Las zeolitas están compuestas por aluminio, silicio, sodio, hidrógeno, y oxígeno. La estructura cristalina está basada en las tres direcciones de la red con SiO4 en forma tetraédrica con sus cuatro oxígenos compartidos con los tetraedros adyacentes. Las propiedades físicas proveen aspectos únicos para una variedad amplia de aplicaciones prácticas.

La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en las cuales se encuentran los cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. Este tipo de estructura microscópica hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande, entre 500 y 1000 m2/g, con relación a su superficie externa. Sin embargo esta superficie es poco accesible para los contaminantes de tipo macromolecular. (Rojas, 1991)

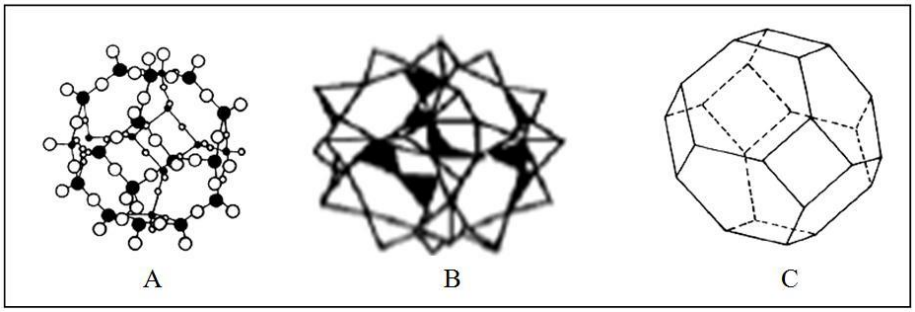


Figura 2.2: Estructura típica de las zeolitas. A. Atómica, B. Tetraédrica y C. Cristalina.

Fuente: Bibliografía (Natalia, 2003)

2.3.1.1. Clasificación estructural de las zeolitas.

La primera clasificación de las zeolitas atendiendo a su estructura cristalina fue introducida por W. L. Bragg en 1937 ((Giuseppe Giannetto, 2000), quien las dividió en tres grupos de acuerdo a su hábito cristalino:

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

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

(Meier W. M., 1996) (Giuseppe Giannetto, 2000), apoyándose en estudios cristalográficos propuso una clasificación estructural de las zeolitas basada en la existencia de 8 unidades secundarias de construcción, (**Tabla 2.2**).

Tabla 2.2: Clasificación estructural de las zeolitas según

ZEOLITA	TO_4	Si/Al	ZEOLITA	TO_4	Si/Al	ZEOLITA	TO_4	Si/Al
Grupo de la Filipsita			**Grupo de la Mordenita**			**Grupo de la Faujasita**		
Li-ABW	8		Bikitaita	9		Linde	24	
Filipsita	16		Deschiardita	24		Rho	46	
Harmotoma	16		Epistilbita	24		ZK5	96	
Gismondita	16		Ferrierita	36	4-7	Faujasita	192	1-3
Na-P	16		Mordenita	48		Paulingita	672	
Amicita	16	1-3	ZSM-5	96	<20	Linde N	768	
Garronita	16		ZSM-11	96				
Yugawaralita	16							
Merlinoita	32							
Grupo de la Analcita			**Grupo de la Chabazita**			**Grupo de la Heulandita**		
Analcita	48		Sodalita	12				
Leucita	48	1-3	Cancrinita	12		Brewsterita	16	
Wairakita	48		Ofretita	18		Heulandita	36	2.5-
Pallucita	48		Losod	24	2.5-	Clinoptilolita	36	5.0
A	192		Gmelinita	36	4.0	Stilbita	72	
			Liotita	36		Stellerita	72	
			Chabazita	36		Barretita	72	
Grupo de la Natrolita			Mazzita	36		**Grupo de la Laumonita**		
			Heroinita	36				
			Aghanita	48				
Edingtonita	10		Levynita	54		Laumonita	24	1-2
Gonnardita	20							
Thomsonita	40	1-2						
Natrolita	40							
Scolecita	40							
Mesolita	120							

Fuente: Bibliografía (Meier W. M., 1996) Si/Al: Rango de la relación Si/Al en el grupo Estructural; TO4: Número de tetraedros por celda unitaria

2.3.2. Características.

2.3.2.1. Características físicas.

Las propiedades físicas de una zeolita deben de considerarse de dos formas:

- Primero una descripción mineralógica de la zeolita desde el punto de vista de sus propiedades naturales, incluyendo la morfología, hábitos del cristal, gravedad específica, densidad, color, tamaño del cristal o grano, el grado de cristalización, resistencia a la corrosión y abrasión.
- El segundo desde el punto de vista de su desempeño físico como un producto para cualquier aplicación específica, tomando en cuenta las características de brillantes, color, viscosidad de Broockfield, viscosidad de Hércules, área superficial, tamaño de partícula, dureza, resistencia al desgaste.

  La caracterización de cualquier zeolita siempre incluye la descripción básica de sus características mineralógicas y una evaluación al cambio con el efecto de la humedad, las cuales son consideradas para las aplicaciones comerciales específicas. (Marquez C., 2001)

2.3.2.2. Características químicas.

- La zeolita es capaz del intercambio selectivo de iones.
- Las zeolitas pueden adsorber moléculas en su gran área interna, siempre que pueden pasar por las ventanas.
- La zeolita puede ser un catalizador acido sólido. Puede funcionar como un ácido fuerte (aunque se mantiene como un 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 tiene un tamaño de ventana (o poro) uniforme.
- La zeolita es metaestable; quiere decir, es estable siempre que se mantenga a una temperatura y a un pH adecuado. Dentro de este rango, no se ve afectada por oscilaciones grande de temperatura, presión o radiación iónica. (Cornelius S. & Hurlbut, 1974)

2.3.3. Tipos de zeolitas.

2.3.3.1. Zeolitas naturales.

Las Zeolitas Naturales se forman en una variedad de entornos geológicos, y son formados de materiales precursores tales como ceniza volcánica, arcilla, feldespatos, sílice biogénica, y forma de cuarzo. Entre ellas, las más abundantes parecen ser la mordernita, clinoptilolita, erionita, chabazita, phillipsita y analcita.

Las Zeolitas Naturales se forman por las reacciones del material volcánico con distintos tipos de agua subterráneas, de lagos o de mar, bajo diferentes condiciones geológicas de presión, temperatura, concentración de disolución y pH. El pH de las soluciones donde se forman las zeolitas varía desde neutro hasta 10, pero la formación está más favorecida en los ambientes con pH elevado donde la solubilidad de la sílice es alta. La actividad de las especies disueltas de iones alcalinos y alcalinotérreos es determinante en la formación de las zeolitas y de otros silicatos.

La Asociación Internacional de Zeolita ha reconocido alrededor de 50 tipos diferentes de Zeolita Naturales. Las más importantes por su abundancia y posibilidades industriales son: analcima, clinoptilolita, chabacita, heulandita, laumontita y phillipsita, seguidas en abundancia por erionita, modernita wairakita y natrolita. Y por tanto estas han sido las zeolitas naturales más estudiadas.

En Iberoamérica se han encontrado manifestaciones de zeolitas naturales en varios países: Las Antillas, Argentina, Bolivia, Brasil, Chile, Ecuador, Guatemala, México, Nicaragua y Panamá; en algunos casos estas manifestaciones son ya reconocidas como yacimientos, con reservas estimadas y aprobadas para su explotación industrial. (Gottardi G., 1988)

2.3.3.2. Zeolitas sintéticas.

Las zeolitas sintéticas son sólidos obtenidos a partir de soluciones acuosas saturadas de composición apropiada, en un dominio de temperaturas comprendido entre 25° y 300° C. La naturaleza de la zeolita viene determinada básicamente por factores cinéticos. Haciendo variar la composición de las soluciones y las condiciones operatorias, es posible sintetizar

zeolitas de diferentes estructurales o la misma Zeolita con diferentes composiciones químicas.

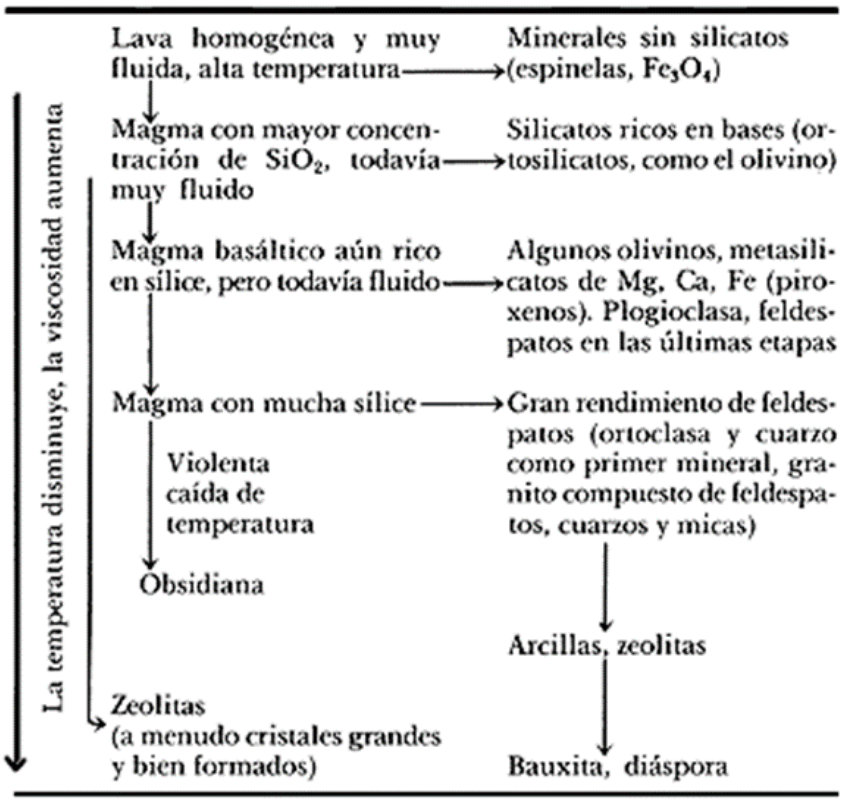
La síntesis de zeolitas se conoce desde 1862, aunque fue hasta los años cuarenta, con la disponibilidad de la técnica de difracción de rayos X, que los productos sintéticos se pudieron identificar totalmente. (Querol X, 2002)

2.4. Síntesis de zeolitas.

Las zeolitas son básicamente de origen natural o sintético. Las zeolitas naturales se forman en diferentes ambientes geológicos sobre materiales silíceos como; rocas volcánicas, arcillas, feldespatos. La interacción de soluciones alcalinas da lugar a la formación de estas. Dentro de las zeolitas más abundantes son mordenita, clinoptilolita, erionita, chabazita, phillipsita y analsima. (Barrer B. , 1982)

Las zeolitas sintéticas son obtenidas en el laboratorio químico simulando las condiciones naturales, mediante cristalización por medio de una fuente se sílice y aluminio en presencia de una solución alcalina. El producto final se determina por su estructura cristalina, su relación Si/Al y su contenido de agua. Las condiciones que permiten estas trasformación son la temperatura, la presión, la agitación, pH y la concentración de las soluciones activantes. (María T. Olguín, 1998)

Tabla 2.3: Formación de zeolitas en la naturaleza.



Fuente: Bibliografía (Barrer B. , 1982)

Los antecedentes geológicos (**Tabla 2.3**), sugieren que las zeolitas se generan a partir de un magma basáltico rico en SiO2 cuando disminuye la temperatura. También se forman si este magma se pone en contacto con soluciones salinas y alcalinas. Experimentemos, entonces.

Nuestro objetivo va a ser destruir la estructura de los materiales iniciales, separar los tetraedros de silicio y los octaedros de aluminio y volverlos a cristalizar. De hecho, esta cristalización sólo es un nuevo arreglo de los octaedros de aluminio y los tetraedros de silicio que constituyen los compuestos iniciales. Si los tetraedros de Si y octaedros de Al estaban ordenados en cierta forma, ahora queremos "soltarlos" y volverlos a "fijar". (Barrer B. , 1982)

Síntesis hidrotermal

Las zeolitas sintéticas se consiguen a través de un procedimiento hidrotermal, es decir, tenemos un medio acuoso donde se encuentran los precursores que serán sometidos a altas

temperaturas durante un determinado tiempo. Para tener unas buenas condiciones de síntesis necesitamos trabajar a pH entre 8 y 12, aunque algunas veces se supere este valor máximo llegando incluso a 13. Por debajo de 8 también se han conseguido obtener zeolitas (pH neutro) pero en estos casos el agente movilizante que debemos incorporar en el medio es el ión F-. Además de todo esto la temperatura de síntesis suele rondar entre los 60ºC y 200ºC ya que en el caso de superar estas temperaturas se favorece la formación de especies densas como el cuarzo. Por último pero no menos importante recalcar que la presión que se genera dentro de las sistemas herméticos es autógena. En la **Figura 2.3** se representa de una manera muy simple el proceso de síntesis de las zeolitas. (Breck, 1974)

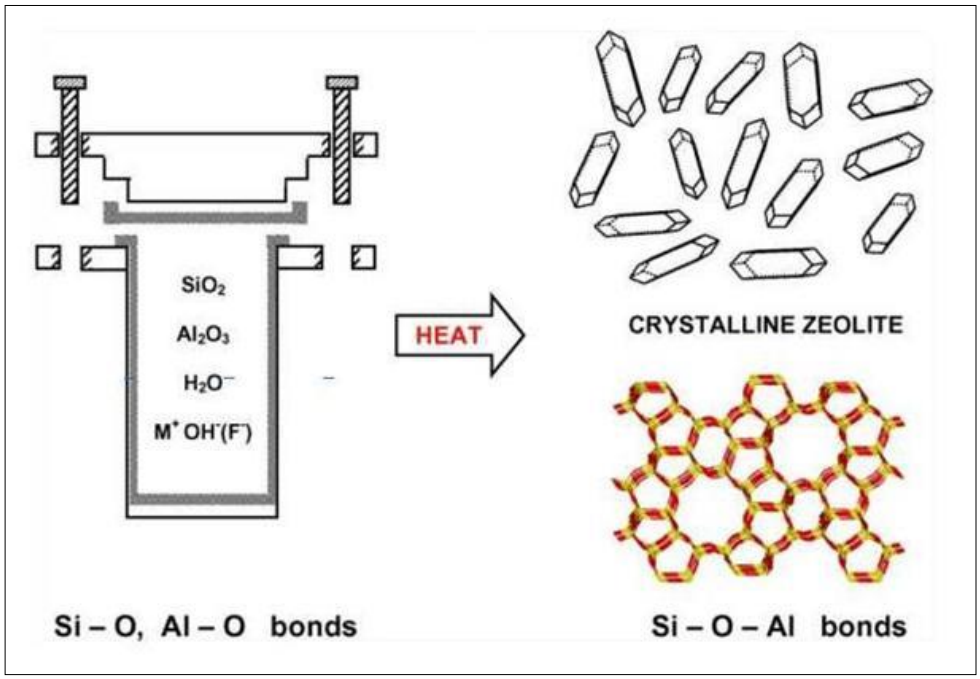
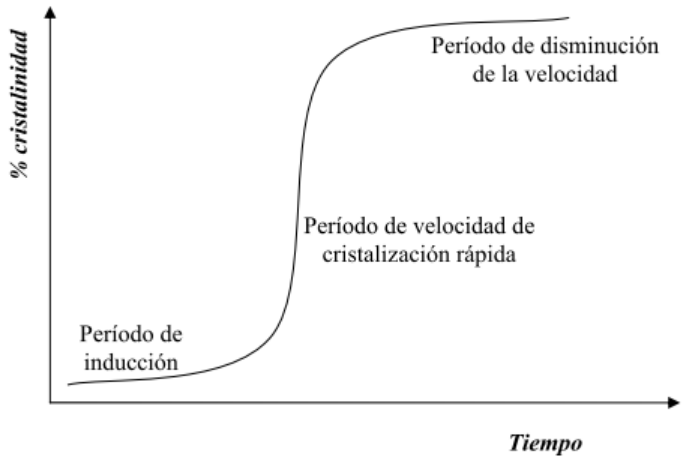


Figura 2.3: Síntesis hidrotermal de zeolitas.

Fuente: Bibliografía (Coker, 1998)

La cristalización de las zeolitas describe una curva sigmoidal como se puede apreciar en la **Grafica 2.1** donde se pueden diferenciar 3 zonas de crecimiento que son el periodo de inducción, periodo de cristalización rápida y el periodo de disminución de la velocidad. En el periodo de inducción es donde se empiezan a formar los núcleos de condensación de la fase cristalina y es el periodo más importante. Luego damos paso a la etapa de crecimiento de la zeolita, aquí es donde la velocidad es mayor gracias a la que los cristales crecen a partir

de los núcleos de condensación formados en la primera etapa. Por último nos queda la etapa donde disminuye la velocidad de cristalización también llamada de agotamiento. En la última etapa las especies que quedan en disolución ya no son muy numerosas comparadas con las del principio y su incorporación a los cristales es más lenta. (Barrer B. , 1982)



Grafica 2.1: Curva de cristalización de una Zeolita.

Fuente: Bibliografía (Coker, 1998)

La síntesis de zeolitas está influenciada por un gran número de factores, siendo los más importantes:

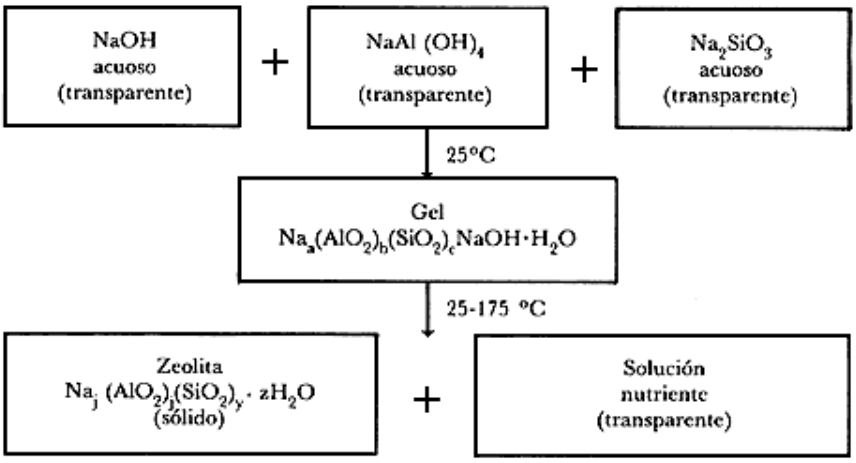
- La naturaleza de los reactivos y la composición del gel.
- Introducción de heteroátomos en la red y su efecto director.
- Influencia del agente mineralizante, pH de síntesis.
- Naturaleza del agente director de estructura.
- Temperatura de cristalización.
- Sembrado.
- Tiempo de cristalización.

Iniciemos la síntesis a partir de tres soluciones acuosas: sosa (NaOH), NaAl (OH)4 y Na2SiO3. Son soluciones típicas, transparentes y fluidas; las partículas de soluto están distribuidas homogéneamente en el disolvente. Mezclamos sin problemas el NaOH con el aluminato de sodio. Sin embargo, a medida que se va añadiendo la solución de silicato a la mezcla de aluminato y sosa, muy lentamente, a goteo, se nota que la solución resultante se vuelve turbia; ahora el líquido es gelatinoso y viscoso. Se ha formado un gel.

La estructura del gel se debe a una reacción en la cual se forman moléculas grandes a partir de muchas moléculas pequeñas (en química se habla de una polimerización). La composición y la estructura del gel polimerizado hidratado están controladas por el tamaño y la estructura de las especies que se polimerizan. Diferencias en la composición química y el peso molecular de las especies iniciales en las soluciones silicato conducen a diferencias en las estructuras del gel y por lo tanto a diferencias mayores en las fases zeolitícas producidas.

Los geles típicos se preparan a partir de aluminato de sodio, silicato de sodio e hidróxido de sodio porque todos son solubles. Durante la cristalización del gel, los iones de sodio y los componentes aluminato y silicato se acomodan paulatinamente y tienden a la estructura ordenada de un cristal, lo cual se debe a la depolimerización del gel debido a los iones hidroxilos (OH) presentes en la mezcla reactiva. (Breck, 1974)

Tabla 2.4: Síntesis de una zeolita.



Fuente: Bibliografía (Barrer B. , 1982)

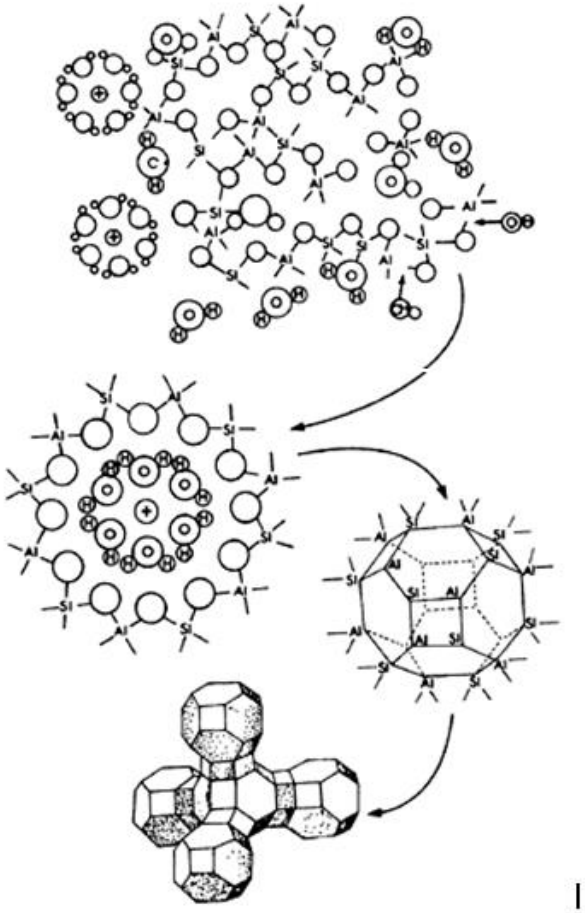


Figura 2.4: Síntesis de una zeolita; mecanismo de cristalización.

Fuente: Bibliografía (Barrer B. , 1982)

Viene entonces la formación de núcleos, que son pequeños cristales que a su vez sirven de base para que se formen los cristales grandes de zeolita. Estos núcleos, como en cualquier proceso de este tipo, crecen 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 cuantas micras.

La naturaleza de la zeolita obtenida queda determinada por las condiciones de la síntesis, o sea las concentraciones de los reactivos, el pH, el tiempo, la temperatura y la naturaleza, y la concentración de los promotores que se introduzcan. Muchas de las fases formadas no son fases en equilibrio, son metaestables, que con el tiempo se convierten en otras fases más estables, así se trate de zeolitas o minerales. Las reacciones químicas que describen la síntesis de la zeolita están dadas en el **Tabla 2.4** y **Figura 2.4**.

La zeolita resultante se debe separar en el momento apropiado y lavar cuidadosamente hasta eliminar de la estructura porosa los productos que no hayan reaccionado. En la **Tabla 2.5** resumimos las condiciones típicas para sintetizar algunas zeolitas importantes. En la **Figura 2.5**, dependiendo de la razón de molaridad inicial Na2O/SiO2 y SiO2/Al2O3, se predice el tipo de zeolita que se obtiene. Estos resultados son válidos siempre y cuando se trabaje con sales solubles y rangos de temperatura de cristalización entre 85 y100°C, lo cual no siempre es el caso. (Barrer B. , 1982)

Tabla 2.5: Condiciones típicas para sintetizar algunas zeolitas.

Tipo de zeolita	*Composición de la mezcla reactiva (Moles)*				*Tempe-ratura*	*Tiempo*	*Razón de molaridad*
	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	H_2O	°C	Horas	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$
A	2	1	2	35	100	2-4	2
X	3.6	1	3	144	100	7	2.5-3.0
Y	8	1	20	320	100	7	3-6
Mordenita	6.3	1	27	61	150	168	9-12

Fuente: Bibliografía (Barrer B. , 1982)

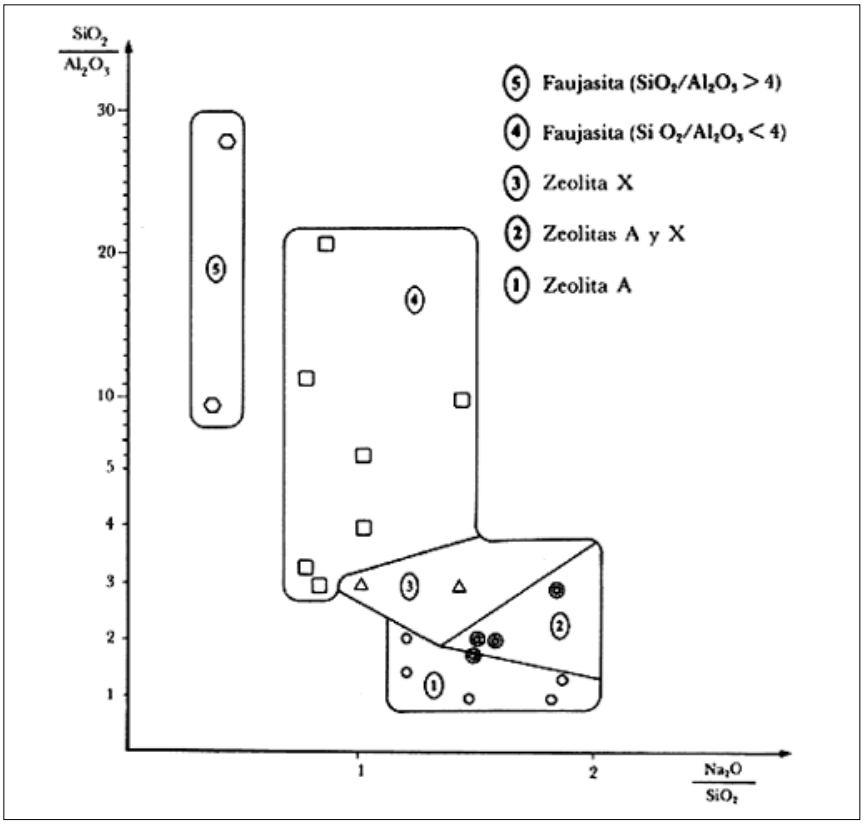


Figura 2.5: Tipos de zeolitas sintetizadas según la proporción de óxidos

Fuente: Bibliografía (Barrer B. , 1982)

Más aún, también se pueden sintetizar zeolitas a partir de minerales, los caolines en particular, cuya composición, en lo que toca al contenido de Si y Al, es muy próxima a la de algunas zeolitas. Para que la síntesis sea eficaz hay que destruir por completo la red del caolín antes de preparar el gel. De allí que todas las patentes o artículos que tratan el tema propongan un tratamiento térmico extremo, preliminar a la disolución del caolín. En la **Tabla 2.6** presentamos los resultados obtenidos: se comprueba que dependiendo de la temperatura de calcinación se obtiene una u otra zeolita y que las relaciones de la figura N°6 no son válidas en este caso. (Breck, 1974)

Tabla 2.6: Dependencia entre el tipo de zeolita obtenida y la temperatura de calcinación del caolín

Calcinación		*Zeolita*
Temperatura	*Tiempo*	
750 °C	1 hora	A
900 °C	1 hora	A
950 °C	1 hora	X
1 000 °C	1 hora	Y
1 100 °C	1 hora	no se forma

Fuente: Bibliografía (Barrer B. , 1982)

No queremos cerrar este capítulo sin mencionar que fue R.M. Barrer, en Inglaterra, el primero en sintetizar, por el procedimiento que hemos descrito, las contrapartes sintéticas de zeolitas; tales como la mordenita, analcima, etc.

En 1953, R.M. Milton y colaboradores en EUA prepararon zeolitas cristalinas sintéticas mediante procesos de baja temperatura que fueron altamente exitosos y que no sólo reprodujeron zeolitas naturales (faujasita, chabasita), sino que generaron muchas especies nuevas de zeolitas, como es el caso de la zeolita A. (Breck, 1974)

2.5. Caracterización de materiales zeolíticos.

2.5.1. Métodos difractométricos.

Estos métodos se basan en la interacción de las ondas electromagnéticas con la materia sin que se produzca el fenómeno de absorción. Atendiendo a la longitud de onda la interacción aportara una imagen con mayor o menor detalle de la estructura. Un microscopio electrónico basado en la difracción de electrones con una resolución de 2A puede dar imágenes de las cavidades o microporos de una zeolita, mientras que los rayos X pueden aportar detalles del espaciamiento interatómico en un cristal. Los métodos difractométrico de mayor utilidad en el estudio de zeolitas son la difracción de rayos X, la microscopia electrónica y la difracción de neutrones.

2.5.2. Métodos Espectroscópicos.

2.5.2.1. Resonancia magnética nuclear (RMN).

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de Si y Al se ha impuesto como uno de los métodos de estudios de la zeolita y los tamices moleculares por los interesantes resultados que aporta. La aplicación de RMN de Si y Al al estudio de los cambios estructurales acaecidos en las zeolitas, durante los procesos de modificación, es sumamente importante puesto que ha permitido aclarar una serie de hechos experimentales que hasta hace muy poco tiempo eran motivo de controversias. (Wuanda M. H., 2010)

2.5.2.2. RMN de Si.

La espectroscopia de RMN de Si provee una prueba directa de la sustitución de uniones (-O-Al-O-) por uniones (-O-Si-O-), lo cual permite una determinación cuantitativa de la distribución de las diferentes unidades de construcción Si(OSi)4n(OAl)n y por ende de la relación Si/Al intrarreticular.

Puesto que el desplazamiento químico de los átomos de silicio están directamente relacionados con la distancia existente entre átomos de silicio, se obtiene cinco señales diferentes cada una de las cuales depende del número de átomos de aluminio que el átomo de silicio tenga en su segunda esfera de coordinación; estos diferentes átomos de silicio se designan Si(4Al), Si(3Al), Si(2Al), Si(1Al) y Si(OAl). La aplicación de RMN de Si permite, además, la determinación de sitios cristalográficamente no equivalentes. (Wuanda M. H., 2010)

2.5.2.3. RMN de Al.

La espectroscopia de RMN de Al permite distinguir en forma inequívoca y de manera cuantitativa, entre los átomos de aluminio de coordinación tetraédrica y los átomos de aluminio de coordinación octaédrica. El hacer posible seguir los cambios acaecidos en la zeolita luego de ser sometida a diversos procesos de desaluminación y permite calcular la relación Si/Al intrarreticular. (Wuanda M. H., 2010)

2.5.2.4. Espectroscopia infrarroja (IR).

Aunque había sido utilizada previamente en el 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 espectroscopia IR se generalizó como técnica de caracterización estructural de zeolitas, siendo hoy en día una de las más utilizadas para el fin.

La interpretación de los espectros de IR se basó en el hallazgo de una correlación empírica entre los resultados obtenidos por RX y las características de los espectros de infrarrojos. Aunque cada zeolita presenta un espectro típico, se encuentran características espectrales comunes para zeolitas del mismo grupo estructural y que contienen el mismo tipo de subunidades estructurales tales como dobles anillos, agrupamientos poliédricos de tetraedros y aberturas de poro. (Wuanda M. H., 2010)

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

- Vibraciones internas de los tetraedros TO4 o unidades primarias de construcción de la estructura zeolítica, que son insensibles a las modificaciones estructurales.
- Vibraciones principalmente relacionadas a enlaces entre tetraedros, las cuales son sensibles a la topología estructural y a la presencia de clusters de tetraedros simétricos. Es importante enfatizar que no se asignan vibraciones individuales para los grupos SiO4 y AlO4. Las vibraciones se asignan a los grupos TO4 y a los enlaces T-O, de forma tal que las frecuencias de vibración representan un promedio de la composición Si/Al y de las características del enlace del átomo central T. La utilización de la espectroscopia infrarrojo en la zona de vibración estructural (300 – 1300 cm-1) permite recabar información sobre:
  - Modificación estructural
  - Relación Si/Al intrarreticular
  - Cambios en el origen estructural

2.6. Aplicaciones de zeolitas sintéticas.

En la actualidad las zeolitas tienen diversas aplicaciones entre las más destacadas están:

2.6.1. Aplicaciones de zeolitas sintéticas.

En la estructura de una zeolita se albergan los cationes estabilizadores de carga, que son fácilmente sustituidos por otros cationes, de tal forma que se pueden variar sus propiedades dependiendo de estos cationes. Por ende este material es útil para eliminar la dureza del agua. La zeolita Linde A es la más utilizada ya que tiene la capacidad de intercambiar los cationes Na+ de su estructura por los cationes de Ca2+ que se encuentran en las aguas duras. Son también utilizadas dentro de los detergentes reduciendo la contaminación ambiental evitando la utilización de compuestos químicos. (Corella, 1988)

2.6.2. Agentes deshidratantes y adsorbentes.

Las estructuras zeoliticas poseen moléculas de agua coordinadas con los cationes intercambiables de estas. Como se mencionó anteriormente estas aguas pueden retirarse por medio de calentamiento al vacío, al deshidratarse los cationes cambian de posición.

Las zeolitas que han sido sometidas a este proceso son utilizadas de forma efectiva como desecantes, puesto que su tendencia es a absorber agua para volver a su forma inicial.

Las zeolitas deshidratadas presentan estructuras porosas con áreas superficiales internas muy extensas. Estas zeolitas tienen la facultad de adsorber diversas moléculas de diferente tamaño. (Corella, 1988)

2.6.3. Catalizadores.

Las zeolitas son muy utilizadas como catalizadores, en síntesis orgánica, entre las más conocidas está el cracking catalítico, la isomerización y la síntesis de hidrocarburos, reacciones ácido- base y algunas reacciones con metales. (Corella, 1988)

2.7. Plomo.

2.7.1. Reseña del Plomo como Contaminante

La primera civilización en conocer este elemento fue la egipcia, la cual obtuvo el plomo de manera simultánea con la plata y el hierro; dos mil años A.C. en la India y China ya se fundía el plomo y el metal propiamente dicho se empezó a utilizar cuatro siglos A.C.

La plata y el plomo aparecieron juntos, ya que ambos se encuentran generalmente en la galena y la argentita, que se conocieron por primera vez en Asia Menor, en donde el monopolio de producción de ambos metales era casi absoluto, hacia el año 3000 A.C. el metal era obtenido de los minerales a través de un proceso de tostación, en el cual se añadía carbón de madera como combustible y a la vez como reductor, el producto obtenido era sometido a copelación para recuperar la plata y del sobrante se recuperaba el plomo de manera secundaria mediante la reducción de carbón. (Ubillus, 2003)

El método de copelación (3000 – 2500 A.C.), que representa a uno de los procesos metalúrgicos primigenios, no solo permitía la extracción de la plata de gran pureza, sino que gracias a ello se difundió el uso del plomo como deshecho reutilizable a manera de subproducto, el cual se utilizaba gracias a sus propiedades de resistencia a la corrosión y fácil manejo.

La plata desempeño un papel preponderante en las antiguas potencias económicas mediterráneas, por lo tanto; su asociado el plomo se difundió rápidamente en la civilización Griega a través de las minas de Laurion, que contribuyeron grandemente al progreso de Atenas.

Roma aumento la producción minera en los territorios de su imperio y el uso del plomo en todos los sectores tecnológicos se intensifico, es por esta razón que se presume que las primeras perturbaciones ambientales debidas plomo fueron en este tiempo y espacio geográfico. (Ubillus, 2003)

En Europa, la fabricación de plomo empezó después, ya que hay documentos antiguos del siglo VI A.C. que señalan que el plomo era traído a la feria de Tire.

Durante el reinado del rey Hammurabi, en Babilonia el plomo era obtenido en grandes cantidades y por muchos años fue confundido con el estaño, llamándose estaño plumbum hasta la edad media en la cual fueron diferenciados ambos elementos.

Los Fenicios con sus factorías y los Griegos con sus colonias, aperturaron minas de plomo en España, que posteriormente fueron explotadas por los Romanos quienes utilizaban el plomo para fabricar vajillas principalmente tubos para desplazar el agua, ruinas romanas demuestran aun hasta hoy el buen estado de conservación de los antiguos acueductos de transporte de agua y desagüe.

En la edad media los pueblos germanos extrajeron el metal de manera gradualmente creciente gracias a la especialización de instrumentos técnicos basados en la utilización de energía hidráulica de las regiones mineras y de la abundancia de madera de sus bosques, los que les proporcionaban el carbón.

En Rusia la producción de plomo era conocida desde hace muchos siglos, pero hasta el siglo XVIII fue una producción artesanal, después de la invención de las armas de fuego es que el plomo se empieza a utilizar en la fabricación de proyectiles y es hasta nuestros días que en un 90% de los diferentes tipos de proyectiles el plomo se utiliza de manera directa o indirecta.

Con la revolución industrial y la disponibilidad de energía a bajo costo es que la producción del plomo y sus compuestos se intensifica, debido al incremento de la demanda y a la ampliación de sus aplicaciones, mientras que antes de la revolución industrial solo se utilizó como material de construcción, luego de esto adquirió una gran importancia en la industria como producto químico. (Ubillus, 2003)

En el Perú desde la época de la colonia hasta el siglo XIX, la explotación minera era enfocada mayoritariamente a los metales preciosos y los procesos metalúrgicos tenían como prioridad la obtención de plata metálica y al plomo prácticamente se le dejaba de lado; existiendo en nuestro país grandes yacimientos de plomo en la zona central; siendo Pasco, Junín y Huancavelica los departamentos que cuentan con este mineral, los minerales como la galena (sulfuro de plomo) se exportaban como tales o eran procesados en la refinería de la Oroya; la galena al ser tostada, produce residuos de azufre y plomo los cuales

son altamente contaminantes y que por décadas han envenenado el ambiente además de producir entre la población, miles de víctimas por enfermedades ocupacionales.

En la siguiente **Figura 2.9**:. podemos apreciar la secuencia cronológica del descubrimiento de diferentes elementos y en donde se verifica que el plomo es uno de los elementos más antiguos conocidos por el ser humano y que conjuntamente con el oro, plata, hierro, carbono, cobre, azufre y mercurio constituyen elementos precursores de la química. (Ubillus, 2003)

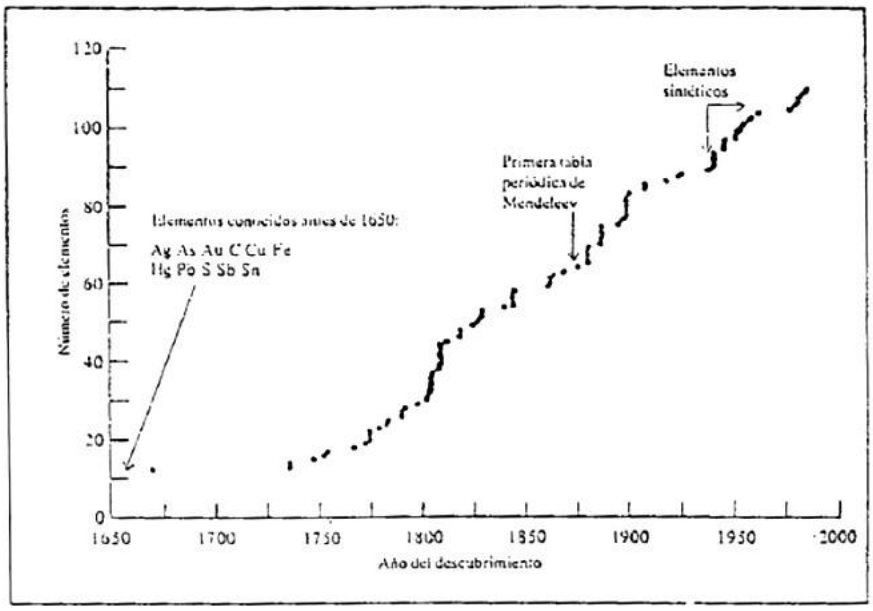


Figura 2.6: Secuencia cronológica del descubrimiento de elementos químicos.

Fuente: Bibliografía (Ubillus, 2003)

2.7.2. Características del Plomo.

El plomo es un metal de color gris azulado, brillante en las superficies recientes, muy blando al extremo que se raya con la uña, muy maleable y es menos tenaz que todos los metales, posee gran densidad y bajo punto de fusión, cristaliza en octaedros y deja en el papel una mancha gris. (Ubillus, 2003)

2.7.3. Propiedades Físicas del Plomo.

Sus principales parámetros físicos son:

a. Densidad:

La densidad del plomo es de 11.85 gr/cc siendo este valor el más alto de la familia IVA, lo que lo convierte en un metal denso, toxico y acumulativo. De los metales de uso común, el plomo es uno de los más densos, exceptuando a los metales preciosos.

b. Otras Propiedades Físicas Importantes:

- Solubilidad : Poco soluble en agua
- Sistema Cristalino : Regular
- Estado Físico : Solidó grisáceo
- Punto de Fusión : 326.9ºC
- Estados de Oxidación : +2 y +4
- Punto de Ebullición : 1613 ºC -1750ºC

2.7.4. Propiedades Químicas del Plomo.

- El plomo El plomo en contacto con el aire se oxida superficialmente, recubriéndose de una capa de color gris de sub oxido de plomo (Pb2O), que le quita el brillo metálico, pero que a su vez lo protege de una ulterior oxidación.
- Cuando está recién fundido se oxida rápidamente formando el producto PbO (masicot).
- El agua químicamente pura prácticamente no lo ataca.
- En presencia de agua de lluvia y de CO2 del aire, el plomo se altera cubriéndose de una capa de carbonato hidratado, esta sal es poco soluble en el agua pero le comunica propiedades tóxicas. Por esta razón no se deben usar en la alimentación las aguas de lluvia que caen en tejados cubiertos con superficies de plomo o embaces que contengan plomo, el hidrocarbonato vuelve a descomponerse en CO2 e hidróxido de plomo y así la reacción se vuelve un ciclo indefinido.

- La recomendación es extensiva a los habitantes de las zonas de la sierra y selva donde se precipitan grandes cantidades de lluvia por lo que debe evitarse el contacto aguacero – plomo.
- En presencia de agua ordinaria o destilada no ocurre la alteración mencionada líneas arriba, ya que como esta agua contiene sulfatos libres, estos reaccionan con el plomo, formando sulfato de plomo ($Pb + SO4 \rightarrow PbSO4$), el que es insoluble y evita el ataque químico del plomo ulterior, pero cuando las aguas son pobres o escasas de sulfatos y ricas en dióxido de carbono, cabe la posibilidad de que se produzcan reacciones químicas.
- El ácido sulfúrico diluido no lo ataca, pero concentrado y caliente generan sulfato de plomo II.
- El ácido clorhídrico diluido en frió tampoco lo ataca, pero concentrado sí.
- El ácido nítrico en frió lo disuelve dando nitrato de plomo II y vapores nitrosos muy tóxicos $4HNO3 + Pb \rightarrow Pb\,(NO3)2 + N2O4 + 2H2O$.
- Las soluciones de sales de plomo en reacción con el zinc desplazan al plomo formando sulfato de plomo II, compuesto en forma esponjosa ramificada y que se conoce como árbol de Saturno $ZnSO4 + Pb \rightarrow PbSO4 + Zn$.
- Cuando el plomo se calienta en presencia de aire se produce el litargirio $2Pb + O2 \rightarrow 2PbO$.

2.7.5. Fuentes de contaminación por Plomo.

Aproximadamente un 65% del plomo que se produce se utiliza como plomo metálico y el 35% como compuestos, ya sean óxidos o sales, estas últimas tanto de naturaleza organiza como inorgánica.

Las actividades que provocan mayor riesgo de contaminación por plomo las podemos dividir en tres categorías:

- Fuentes de contaminación en el ambienten general.
- Riesgo al ser humano de acuerdo al ambiente ocupacional (alto, medio, bajo y limitado).
- Riesgo al ambiente de acuerdo a la naturaleza química de la actividad industrial.

En la siguiente **Figura 2.9**:. se pueden apreciar las principales actividades industriales generadoras de plomo. (Ubillus, 2003)

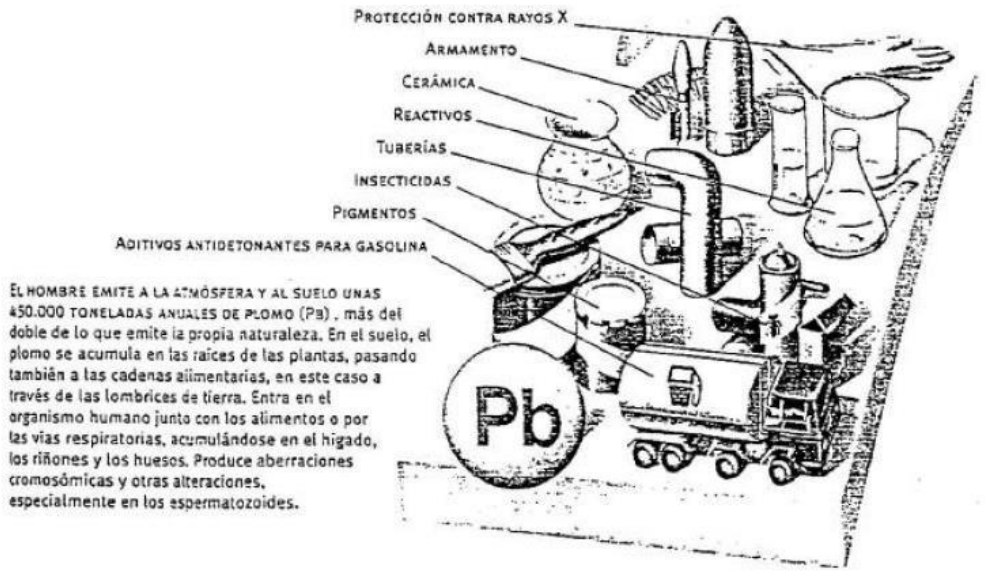


Figura 2.7: Principales actividades generadoras de Plomo.

Fuente: Bibliografía (Ubillus, 2003)

2.7.6. Contaminación por plomo en el Perú.

Un estudio publicado por la OMS señala que las personas que viven en zonas próximas a exploraciones mineras podrían verse seriamente afectadas por la contaminación ocasionada por plomo.

Cerca de 1.6 millones de personas en el Perú podrían estar expuestas a suelos contaminados de plomo al residir en zonas próximas a explotaciones mineras según el mencionado estudio.

El estudio estableció las coordenadas geográficas de actividades mineras antiguas y actuales, y se trazó un círculo de 5 kilómetros de radio en torno a ellas para así indicar el alcance de la contaminación por plomo.

La investigación constató que aproximadamente 1,6 millones de personas en el Perú residen dentro del radio de una mina activa, una planta procesadora o una antigua explotación**.** Los autores del estudio consideraron que el país precisa "urgentemente" de voluntad política y recursos para abordar el problema de la contaminación.

El estudio también comparó los niveles de contaminación por plomo en Cerro de Pasco, provincia del centro del país que hoy contempla la extracción de cobre, y Huaral, ciudad al norte de Lima, donde se ha establecido una planta de procesamiento de minerales.

"En Cerro de Pasco, se encontró niveles peligrosamente altos de plomo en suelo, mientras que los niveles fueron más bajos en Huaral, que tiene una mina moderna**",** explicó el autor del estudio Alexander Van Geen.

La investigación indica que muchas de las enfermedades vinculadas a la contaminación por plomo en niños podrían evitarse si se creasen "mapas de puntos calientes" y zonas de "alto riesgo" que marcasen los lugares contaminados.

Según la OMS, la exposición al plomo constituye un 0,6% de las enfermedades en el mundo y una exposición durante la niñez tiene como resultado una menor inteligencia y problemas de comportamiento. (Perú21, 2013), (Cesar estrada, 2017)

2.7.7. Industrias acumuladoras de Plomo.

Podemos afirmar que prácticamente el 100% del parque automotor del país utiliza baterías de principio acido-plomo, y es también una realidad que casi todos los acumuladores son de fabricación nacional, ya que el plomo y sus derivados son baratos, así como el electrolito a base de ácido sulfúrico. En esta actividad se utiliza el litargirio (PbO) para la producción de las placas, pero también las rejillas donde se acondicionan las placas son hechas de plomo aleado con el metaloide tóxico antimonio, los restos de plomo, ácido y óxidos, son evacuados por el desagüe y a través de la basura común.

Los principales sectores acumuladores de plomo los tenemos en los recubrimientos como en pinturas de tonos amarillos y blancos que contienen óxidos de plomo entre sus componentes, el sector de las armas y municiones, la industria del vidrio que utiliza PbO para lograr alguna característica especifica en sus productos terminados, los cosméticos como tintes capilares tiene como principio activo al acetato de plomo que es eliminado a las cañerías en el proceso posterior al teñido, las cañerías antiguas de la década del 70 y anteriores fueron hechas de plomo que con el tiempo forma sales de plomo como cloruros y carbonatos altamente peligrosos por la solubilidad que poseen. (Ubillus, 2003)

2.7.8. La contaminación por plomo en la actualidad.

Aproximadamente desde el año 1900 hasta el año 1980 no hubo década en la que no se aumente la contaminación mundial por plomo, en la década del 50 las emisiones ascendían a 180 000 toneladas de plomo por año a la atmósfera, incrementándose hasta el valor de 400 000 toneladas de plomo por año en los años 80, solo a partir del año 2000 en adelante las emisiones mostraron una tendencia a disminuir, ya que la mayoría de las emisiones eran de restos de plomo tetraetílico utilizado hasta ese entonces como antidetonante, pero que a partir de esa época fue perdiendo utilidad. A continuación en la **Figura 2.9**: se puede apreciar la evolución de la contaminación por plomo. (Ubillus, 2003)

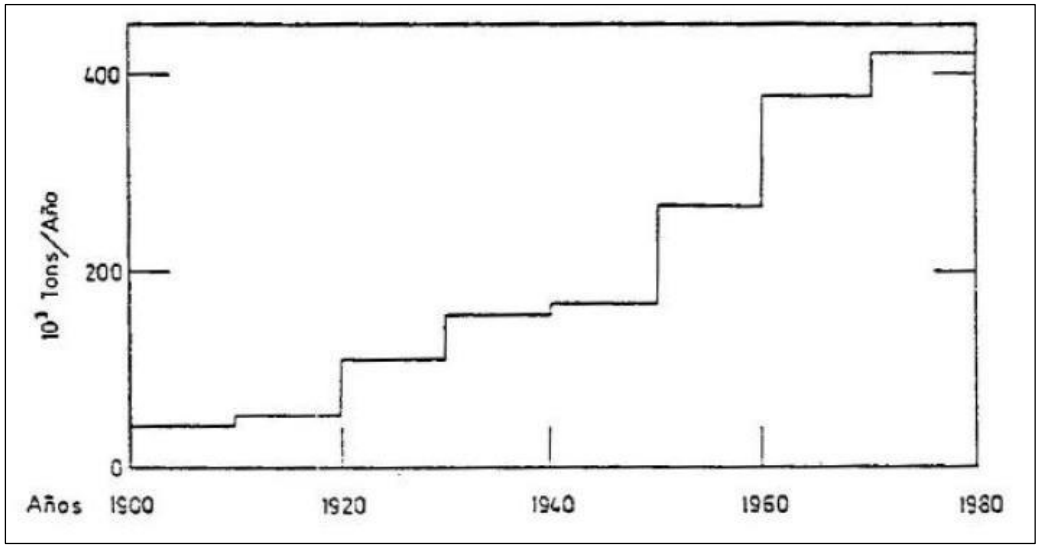


Figura 2.8: Evolución de la contaminación por plomo.
Fuente: Bibliografía (Ubillus, 2003)

2.7.8.1. El plomo en el aire.

Las principales emisiones de plomo en el aire son: la combustión de gasolina que contiene aditivos de plomo y las fundiciones primarias de plomo. La presencia del plomo en el aire adquiere importancia debido al hecho de la facilidad con que puede penetrar este elemento por vía respiratoria y ser absorbido por el organismo, las concentraciones de plomo en el aire varían de acuerdo a la distancia de la fuente contaminante, en nuestro medio las zonas cercanas a las refinerías de plomo son las más propensas a la contaminación, así como también las zonas urbanas por la gran cantidad de vehículos que circulan en ellas.

Se debe tomar en cuenta que entre un 80% a 85% de los niveles de presencia de plomo en el ambiente a nivel mundial se deben a las emanaciones de las combustiones de los vehículos

impulsados por combustibles que contiene antidetonantes (gasolina, diesel, gas natural, GLP). (Ubillus, 2003)

2.7.8.2. El plomo en el agua.

La concentración de plomo en regiones no contaminadas presenta niveles bajos, 1mg/L en aguas superficiales y alrededor de 8mg/L en los ríos, el agua de mar presenta concentraciones de plomo aún más bajas que en ríos y lagos, en aguas oceánicas superficiales se observan concentraciones de 0.05 mg/L y 0.4 mg/L y en aguas subterráneas hasta

1000 metros de profundidad se han detectado concentraciones del orden aproximado de 0.03 mg/L.

El consumo de agua hecho por el hombre sobre la base de 2 litros diarios, puede significar un aporte diario de plomo al organismo del orden de 1 mg/L a 10 mg/L.

Los límites máximos permisibles (LMP´s) actuales en el Perú y el mundo son de 0.4 mg/L y 0.015 mg/L (EPA) respectivamente, mientras que la Organización mundial de la Salud (OMS) y la Unión Europea (UE) fijan valores de plomo en agua del orden de 0.01 mg/L. (Ubillus, 2003)

2.7.8.3. El plomo en el suelo.

En las zonas alejadas de la actividad antropogénica, la concentración promedio de plomo en el suelo es similar a la concentración natural de la corteza o de las rocas (1×10^{-6}%).

El suelo se contamina principalmente por depósitos de partículas del aire y por agua contaminada procedente de efluentes industriales. El uso de plaguicidas que contienen plomo en forma de arseniato por ejemplo, se debe considerar como aspecto adicional sobre todo en suelos agrícolas. (Ubillus, 2003)

2.7.9. Riesgos a la salud producidos por el plomo.

La intoxicación por plomo se convierte en una enfermedad crónica que afecta tanto al cuerpo como a la mente de la persona.

Los organismos competentes detallan que los bebés en gestación y los niños menores corren un mayor riesgo de intoxicación con plomo ya que sus órganos y sus sistemas nerviosos aún están en desarrollo.

Cuando la contaminación por plomo llega a niveles altos se presentan cuadros como retardo mental u otros que pueden conducir a la muerte. Si la contaminación está en niveles bajos se pueden presentar dolores abdominales y anemia, lo que después desencadena problemas de aprendizaje, disminución de las facultades auditivas, bajo nivel de inteligencia, hiperactividad y déficit de atención, entre otros. Se recomienda que las personas que habitan zonas en riesgo deberían trasladarse a otras zonas para no exponerse a la contaminación, además deben organizarse para realizar limpieza en calles y colegios. Igualmente deben practicar normas de higiene como el lavado de manos antes de comer y después de ir al baño, proteger los recipientes de agua y las personas que laboran en minas deben lavar la ropa antes de entrar a casa. (DIGESA, 2014)

2.7.10. Principales fuentes de plomo para el ser humano.

Los alimentos, el aire, el agua y el suelo/polvo son las principales vías potenciales de exposición a este metal.

Los niveles de plomo presentes en el ambiente varían ampliamente en el mundo y dependen del grado de desarrollo industrial y urbanización.

Las áreas de mayor contaminación son generalmente industriales y/o de alta densidad del tránsito automotor cuando se utiliza nafta con plomo.

Las construcciones antiguas contribuyen a la contaminación cuando tienen cañerías de agua plomadas y/o pinturas con alto contenido de plomo.

Las principales vías de ingreso son la respiratoria y la ingestión.

Los niños son especialmente vulnerables debido a que absorben mayor cantidad de plomo, están en etapa de desarrollo neurológico, tienen menor capacidad de almacenamiento y están en mayor contacto con el suelo y el polvo. (DIGESA, 2014)

2.7.11. Niveles de plomo en la sangre.

Los niveles de plomo en sangre se utilizan para conocer la dosis absorbida. Si bien el plomo no es necesario para el organismo humano, la mayoría de la población tiene cierto grado de contaminación.

Estudios internacionales permiten establecer Niveles Admisibles por debajo de los cuales no cabe esperar efecto tóxico. En los niños se admiten valores de hasta 10 mg% y en adultos de hasta 25 mg%. (DIGESA, 2014)

2.8. Toxicocinética.

2.8.1. Absorción.

El plomo penetra en el organismo a través de la vía respiratoria, digestiva y cutánea. La vía respiratoria es la más frecuente en los adultos; se absorbe hasta el 50 % de la concentración respirada al inhalarse vapores de óxido de plomo y partículas de polvo de plomo que va a depender del tamaño y solubilidad de ellas. (Lilia A., 1997)

La vía digestiva presenta una absorción más baja debido a la baja solubilidad de la mayoría de compuestos de plomo; alcanza un 10 % en adultos y hasta un 50 % en niños. Las dietas con deficiencias de hierro y calcio, y ricas en grasas, pueden aumentar la absorción gastrointestinal de plomo, la que es mayor en lactantes y niños y menor en adultos. (Katzung B., 2005)

La vía cutánea es de menor importancia, pudiendo absorber algunos derivados orgánicos con elevada liposolubilidad como: el tetraetilo y tetrametilo, que se convierten en metabolitos trialquilos que provocan toxicidad, explicando así su acumulación en el Sistema Nervioso Central; estos compuestos alquilo se convierten finalmente en plomo inorgánico y son eliminados por la orina.

La transferencia transplacentaria de plomo en humanos se demuestra por la presencia de plomo en sangre de cordón umbilical. Los mecanismos de transporte de plomo a la placenta no están bien definidos, aunque hay pruebas de que el transporte del metal ocurre por difusión simple de la circulación materna a la fetal. (Lilia A., 1997)

2.8.2. Distribución y depósito.

La distribución del plomo, una vez absorbido, se realiza por medio de tres compartimentos en equilibrio: sangre, tejidos blandos y huesos. El plomo en la sangre representa el 2 % del contenido total; el 95 % circula ligado a los eritrocitos, con una vida media de 36 días, y pasa a distribuirse posteriormente a los tejidos blandos y huesos. El compartimento formado por los tejidos blandos (riñón, hígado y sistema nervioso) representa aproximadamente el 10 % del contenido corporal total, con una vida media de unos 40 días. El tercer compartimento lo forma el tejido óseo, constituyendo el principal depósito de plomo absorbido (aprox. 90 %) en donde se incorpora a la matriz ósea de manera muy similar al calcio, presenta una vida media entre 10 y 30 años, debido a la formación de compuestos muy estables. (Bataller R, 2014: 171-177) Ver **Figura 2.9**:.

MODELO DE DISTRIBUCIÓN DEL PLOMO

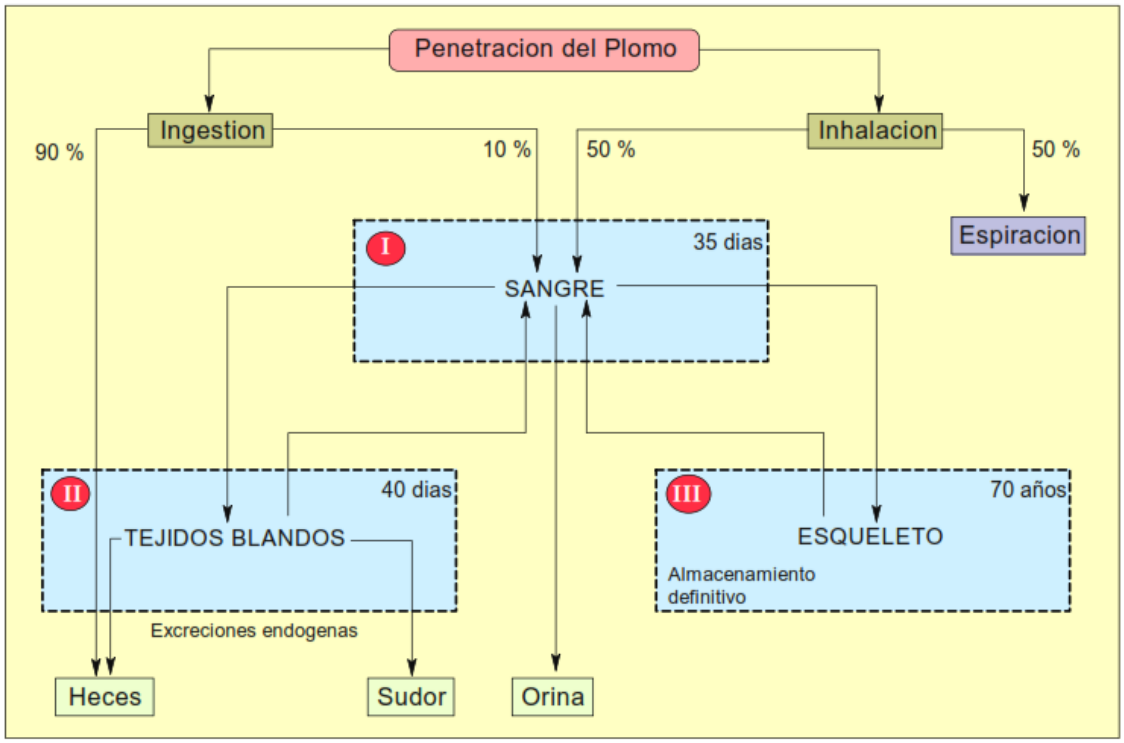


Figura 2.9: Acción del Plomo

Fuente: Bibliografía (Gisbert Calabuig, 2001)

Dentro de las células, el plomo se une a los grupos sulfhidrilo e interfiere con múltiples enzimas celulares, como las relacionadas con la síntesis del heme; esta unión explica la presencia de plomo en pelo y uñas. El plomo también se une a membranas mitocondriales e interfiere en la síntesis de proteínas y ácido nucleico. (Ladou J, 1999: 720-728)

2.8.3. Excreción.

La eliminación es lenta y ocurre principalmente por el riñón a través de la orina (filtración glomerular y secreción tubular), otras vías de eliminación son las heces y sudor, saliva, bilis y exfoliación dérmica. A partir de la saliva se puede formar un depósito de sulfuro de plomo en el borde marginal de las encías que se conoce como ribete de Burton. La vida media del plomo es larga, y se estima en 5 a 10 años, que varía con la intensidad y duración de la exposición y la carga corporal final acumulada. Las enfermedades óseas (osteoporosis, fracturas), en el embarazo y el hipertiroidismo pueden originar mayor liberación del plomo almacenado y concentraciones sanguíneas elevadas. (Ladou J, 1999: 720-728)

2.9. Adsorción.

La adsorción consiste en la migración de algunas sustancias de la fase gaseosa o líquida hacia la superficie de un sustrato sólido. El fenómeno de adsorción se da de forma natural en sistemas físicos, biológicos y químicos. Además, las operaciones de adsorción que emplean sólidos como el carbón activo y las resinas sintéticas son muy utilizadas en aplicaciones industriales y en la purificación de aguas residuales.

El proceso de adsorción implica la transferencia de una sustancia de una fase a la acumulación o concentración en la superficie de otra. La superficie donde queda acumulada la sustancia es el adsorbente, y el material concentrado o adsorbido es el adsorbato. El fenómeno de adsorción es distinto del de absorción, proceso en el cual la sustancia transferida de una fase a otra (por ejemplo líquida), interpenetra en la segunda fase para formar una "disolución". El término general de "sorción", engloba ambos procesos. (Proyecto Aprovéchable, Ministerio de Educación y Cultural de España:Reutilización de Residuos de Rapa para la eliminación de Metales Tóxicos en Efluentes Líquidos.)

2.9.1. Parámetro de adsorción.

La eliminación de sustancias mediante los procesos de adsorción sobre sólidos requiere un conocimiento previo de las condiciones más favorables en las que se produce este fenómeno. Los procesos de adsorción dependen de la naturaleza de la sustancia que se va a recuperar del medio (adsorbato) y de la estructura o las características del sólido adsorbente.

Si se considera que el adsorbato es un metal, el proceso de adsorción depende de las condiciones experimentales como el pH, la concentración de metal y adsorbente, competencia con otros iones y del tamaño de la partícula.

Para conocer la posibilidad que un material tiene para ser utilizado como adsorbente, es necesario conocer cuáles son las condiciones óptimas para conseguir la máxima recuperación de metal, por lo tanto es preciso determinar los principales parámetros que afectan al sistema adsorbato adsorbente. (Proyecto Aprovéchable, Ministerio de Educación y Cultural de España:Reutilización de Residuos de Rapa para la eliminación de Metales Tóxicos en Efluentes Líquidos.) Los parámetros más habituales en este tipo de estudio son:

a. Tiempo de Equilibrio:

La adsorción es un proceso en que intervienen diversas etapas: difusión externa, difusión interna, fijación superficial y transferencia de materia en el sistema. Por lo tanto para cada sistema metal-adsorbente se establecen unos equilibrios determinados y la velocidad de adsorción dependerá fundamentalmente de la naturaleza de estas relaciones. En todos los procesos de adsorción es necesario conocer el tiempo que el sistema tarda en alcanzar el equilibrio, es decir el momento a partir del cual, por más que se mantenga el contacto entre el adsorbato y el metal no se producirá más adsorción. (García, 2001)

b. Efecto del PH:

La concentración de iones H+ es uno de los factores más importantes que afectan en la adsorción. Los metales en disolución acuosa se encuentran en forma de diferentes especies químicas en función del pH de la disolución. Este hecho es un indicativo de la fuerte dependencia que existirá entre el pH de la disolución y la posibilidad de recuperación del metal, ya que si varían las características de las especies, sobre todo volumen y carga total, también varían

las posibles interacciones entre el metal y la superficie del material adsorbente. Además, cabe considerar que la superficie del material se puede ver afectada al ponerse en contacto con disoluciones ácidas o básicas, provocando reacciones con su superficie que modifiquen la capacidad de establecer interacciones con el metal. Una variación del pH provoca modificaciones en los grupos funcionales que se encuentran en la superficie del material, pudiendo alterar la capacidad de interacción con las especies metálicas. (García, 2001)

c. Efecto del Medio Iónico

Otro de los efectos importantes a considerar cuando se quieren eliminar metales de los efluentes industriales, es el medio en el que se encuentra la disolución metálica, ya que la presencia de otras especies orgánicas e inorgánicas en la disolución puede interferir en la recuperación del metal. Por este motivo, es necesario estudiar qué efecto puede provocar la presencia de los residuos de los reactivos más habituales, que pueden encontrarse junto con el metal en las aguas residuales. Entre dichas sustancias se encuentra el NaCl. Los iones Na+ pueden competir con el metal para ocupar los huecos del material adsorbente. A su vez, los iones Cl- pueden formar cloro-complejos, especies neutras o con carga con características físicas y químicas diferentes que hacen variar las condiciones de disponibilidad del metal para ser adsorbido por el adsorbente. (García, 2001)

d. Efecto de la Concentración Inicial de Soluto

Uno de los parámetros más importantes de los estudios de adsorción es el efecto de la concentración inicial del metal, ya que normalmente un aumento de la cantidad de metal en disolución permite aumentar su recuperación. Este aumento está causado por el equilibrio que se establece entre el metal en disolución y el metal adsorbido por el material adsorbente, equilibrio que depende en cada caso de la cantidad de metal inicial de la disolución.

Para conocer la efectividad de un adsorbente es necesario conocer cuál es la cantidad máxima de metal (capacidad máxima) que puede adsorber. Los materiales adsorbentes establecen diferentes equilibrios de recuperación de metal

cuando se ponen en contacto con disoluciones de diferente concentración de metal. Estos equilibrios dependen en todos los casos de las condiciones experimentales y son diferentes para cada temperatura. Al representar los resultados de los equilibrios entre la cantidad de metal adsorbido y la cantidad que queda en la disolución, para unas determinadas condiciones, se obtiene la isoterma de equilibrio y su ecuación se puede determinar utilizando distintos modelos. (García, 2001)

2.9.2. Isotermas de adsorción.

Los dos modelos de isotermas de adsorción más extensamente utilizados para la recuperación de un único componente son los correspondientes a las ecuaciones de Langmuir (1915) y Freundlich (1939). Los dos modelos describen una amplia gama de equilibrios de adsorción y permiten una interpretación física sencilla de cómo se producen las interrelaciones entre una sustancia adsorbida (adsorbato) y una fase que adsorbe (adsorbente). Estos modelos de equilibrio que se establecen son válidos únicamente para las condiciones que se modelan, los resultados no pueden ser extrapolables cuando se varían las condiciones del medio. (Pons M, 2008)

Los principales tipos de isotermas los podemos apreciar en la **Figura 2.9**:. Presentada a continuación:

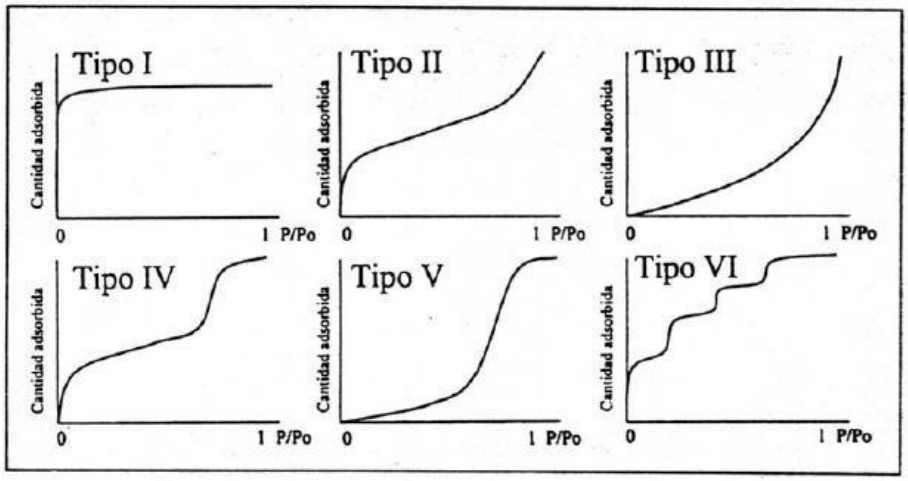


Figura 2.10: Representación de los 6 tipos de isotermas de adsorción

Fuente: Paper Adsorción de Gases po Sólidos.

- La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas baja. Característica de los sólidos microporosos.
- La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón.
- La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Ejemplo: adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.
- La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.
- La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.
- La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Ejemplo: adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

2.9.2.1. Isotermas de Freundlich.

Generalmente, los valores experimentales de adsorción de cationes inorgánicos no cumplen la condición de que todas las superficies del adsorbente tienen la misma afinidad para las diferentes especies químicas del adsorbato, por lo que describen una curva en lugar de la recta esperada por la isoterma de Langmuir.

De hecho, los sitios de adsorción no son nunca energéticamente homogéneos y tienen una afinidad variable, pues se hacen menos negativos a medida que aumenta la densidad de adsorción, de modo que los primeros sitios son más favorables. En estos casos se supone que en el intervalo proporcional de la isoterma, la probabilidad de que un sitio tenga una energía libre de adsorción determinada (afinidad) es una función exponencial, la cual puede ser descrita por la isoterma de Freundlich. (Pons M, 2008)

El modelo matemático de la isoterma de adsorción de Freundlich es el siguiente:

(Ecuación 2-1)

$$X = KC_f^{1/n}$$

Dónde:

X = Cantidad de catión intercambiado por unidad de masa de zeolita (mg/g);

C_f = Concentración del catión en solución al equilibrio (mg/L)

K = Constante de la isoterma de Freundlich;

1/n= *Constante de la isoterma de Freundlich.*

2.9.2.2. Isotermas de Langmuir.

La isoterma de adsorción de Langmuir se desarrolló originariamente en la adsorción de la fase gas-sólido del carbón activo. Este modelo se basa en las interacciones adsorbente-adsorbato y no tiene en cuenta las agrupaciones moleculares ni las variaciones de energía de la interacción con el adsorbente. (Pons M, 2008) Para aplicar la isoterma de adsorción de Langmuir hay que tener en cuenta las siguientes hipótesis:

- La adsorción del soluto está confinada en una capa monomolecular.
- La energía de adsorción es constante.
- La superficie es homogénea y la afinidad de cada lugar de interacción por las moléculas de soluto es la misma.
- No se tienen en cuenta las interacciones entre las moléculas adsorbidas.
- Las moléculas de soluto adsorbidas están localizadas, no se mueven por la superficie. . (Pons M, 2008)

El modelo matemático de la isoterma de adsorción de Langmuir es el siguiente:

(Ecuación 2-2)

$$\mathbf{X} = \frac{\boldsymbol{X_m b C_f}}{(\mathbf{1} + \boldsymbol{b C_f})}$$

Dónde:

$\boldsymbol{X}$ = Cantidad de catión intercambiado por unidad de masa de zeolita (mg/g);

$\boldsymbol{X_m}$ = Cantidad máxima de catión Intercambiado por unidad de masa de zeolita (mg/g);

$\boldsymbol{C_f}$ = Concentración del catión en solución al equilibrio (mg/L);

$\boldsymbol{b}$ = Constante de la isoterma de Langmuir ligada a la energía de adsorción.

CAPITULO III:
MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Generalidades.

El desarrollo del trabajo experimental tiene como propósito sintetizar zeolitas con considerable capacidad de intercambio iónico utilizando ladrillo molido como material de aporte de SiO2 y Al2O3. Adicionalmente, el producto zeolítico obtenido estará en la capacidad de adsorber iones Pb^{+2}.

El trabajo experimental se divide en dos etapas fundamentales:

1ra. Etapa: Síntesis de Zeolitas. Consiste en la obtención de zeolitas sintéticas a partir del recurso mineral no metálico denominado ladrillo, mediante un proceso hidrotermal. Se considera las siguientes variables independientes: Temperatura y tiempo de activación, concentración de solución activante NaOH.

2da. Etapa: Adsorción de iones plomo a fin de determinar las isotermas de Freundlich y Langmuir. Se estudia el comportamiento adsorbente de la zeolita en función del tiempo y a diferentes concentraciones del ión Pb^{+2}.

3.2. Caracterización del residuo de ladrillo.

3.2.1. Caracterización física.

Comprende la determinación de la densidad real, porosidad, y análisis granulométrico del material precursor (ladrillo molido).

3.2.1.1. Densidad real.

La densidad real fue determinado empleando el método del picnómetro o de la fiola, de acuerdo a lo indicado en el Manual de Laboratorio de Concentración de Minerales de la Pontificia Universidad Católica del Perú, Facultad de Ciencias e Ingeniería.

Método de la fiola.

Materiales:

- Fiolas de 100 mL
- Balanza de precisión 0.01 g
- Pizeta
- Agua destilada
- Muestra: ladrillo molido 1.0 g

Procedimiento:

- Pesar la fiola limpia y seca **(W1)**

- Colocar la muestra de partículas dentro de la fiola y pesar **(W3).**
- Llenar la fiola con material sólido y agua destilada hasta comenzar el nivel marcado en la graduación (enrase). Sacudir la fiola suavemente para eliminar las burbujas de aire y luego pesar **(W4).**
- Vaciar la fiola, limpiar o lavar, secar exteriormente y volver a llenar con agua destilada hasta alcanzar el nivel marcado de la graduación (enrase), pesar **(W2).**
- Calcular la densidad del material sólido mediante la ecuación:

(Ecuación 3-1)

$$\boldsymbol{\rho(r) = \left[\frac{W3 - W1}{(W2 - W1) - (W4 - W3)}\right] * \partial agua}$$

3.2.1.2. Densidad aparente.

Materiales:

- Balanza de precisión 0.01g
- Muestra: ladrillo molido y producto zeolítico 2 g

Procedimiento:

Para la determinación de la densidad aparente es necesario medir el volumen de la muestra, para esto se requiere un recipiente con volumen conocido, en este caso se utilizó una probeta graduada. Previamente se procedió a pesar los 2gr de muestra, el cual se vació a la probeta graduada.

Utilizamos el método de desplazamiento de aire, procediendo a dar pequeños golpes hasta que la muestra quede lo suficientemente compactada. Finalmente el volumen final es registrado para la determinación de la densidad aparente como sigue:

(Ecuación 3-2)

$$\boldsymbol{\rho(a) = M/V}$$

Dónde:

M = Es la masa de la muestra (2 gr de residuos de ladrillo)

V = El volumen resultado de la muestra después del desplazamiento de aire.

3.2.1.3. Porosidad.

Con los valores de densidad aparente (da) y de la densidad real (dr) se calcula la porosidad (P) del ladrillo molido, mediante la siguiente ecuación:

(Ecuación 3-3)

$$\%\boldsymbol{P} = \mathbf{100} * (\mathbf{1} - \boldsymbol{Da}/\boldsymbol{Dr})$$

Dónde:

P = Porosidad

Da = Densidad aparente

Dr = Densidad real

En las **Figura 3.1, Figura 3.2,** se muestran el pesado de ladrillo, los materiales empleados, preparación de la solución NaOH, y el calentamiento para eliminar el aire atrapado.

Figura 3.1: Pesado de la muestra de ladrillo.

Fuente: Elaboración propia.

Figura 3.2: Materiales y reactor usados.

Fuente: Elaboración propia.

Figura 3.3: Preparación de la solución de NaOH.

Fuente: Elaboración propia.

Figura 3.4: Eliminación del aire de las muestras.

Fuente: Elaboración propia.

3.2.1.4. Análisis granulométrico.

El proceso de conversión hidrotermal (zeolitización) se ve mejorado cuando el material precursor presenta partículas finas. Por lo tanto, es necesario conocer la distribución granulométrica del ladrillo molido; para lo cual se tomó 200 g de material para realizar el análisis correspondiente. La **Figura 3.5**. Muestra el Ro-Tap utilizado para la clasificación granulométrica.

3.2.2. Características químicas.

3.2.2.1. Análisis químico de elementos mayoritarios.

El análisis químico y la identificación morfológica del ladrillo y el producto zeolítico, se llevó a cabo empleando un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) CARL ZEISS – EVO LS10 EDX WD=15mm magnificación de 1000000 veces con microanalizador EDS (Detector de energía dispersiva de rayos x). Para la obtención de imágenes se utilizó detector de electrones secundarios preparando previamente las muestras con un recubriendo de oro para hacerlas conductoras. En la **Figura 3.6**, se muestra el Microscopio Electrónico de Barrido CARL ZEISS – EVO LS10.

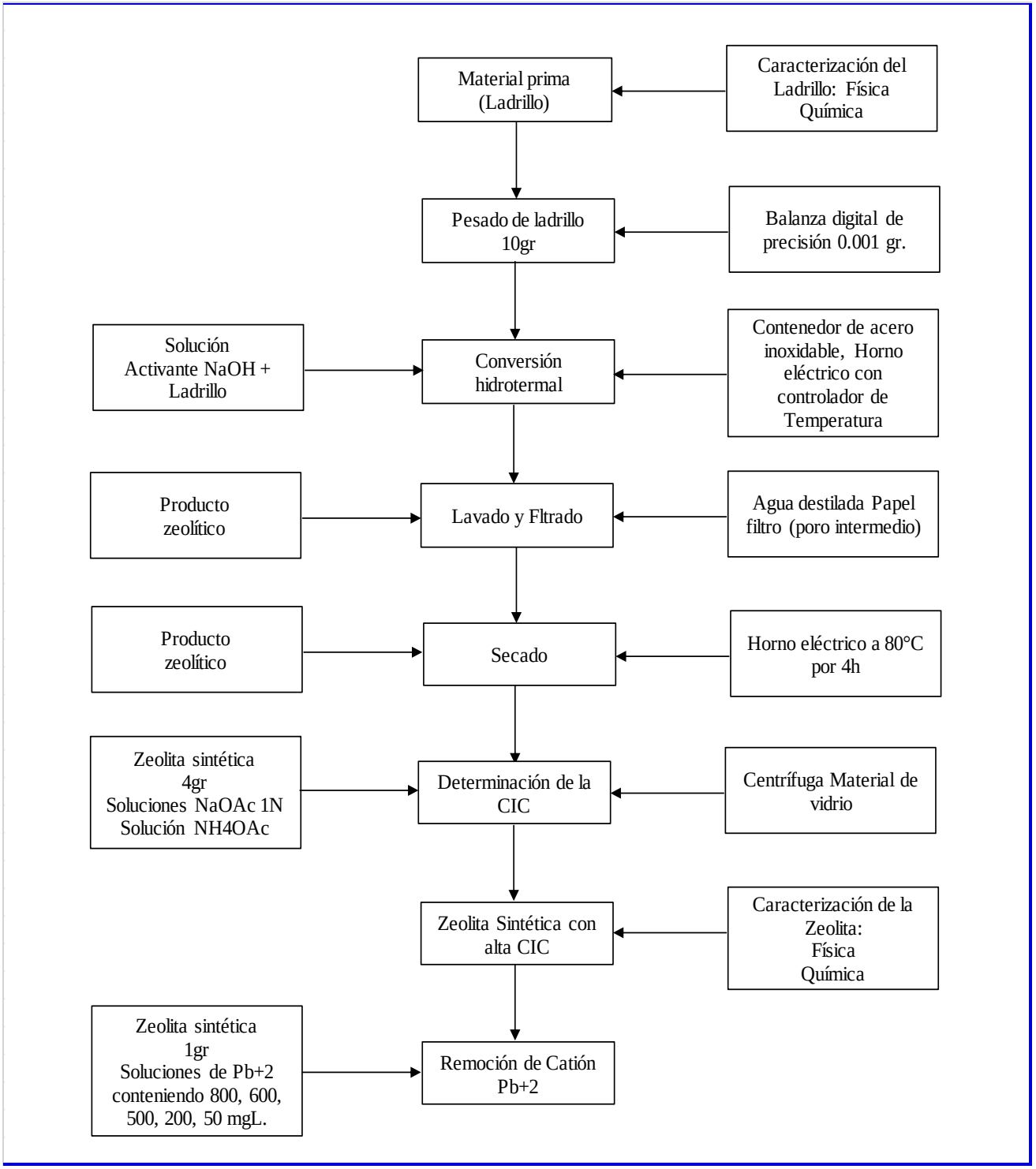
Figura 3.5: Ro-Tap para realizar el análisis granulométrico.

Fuente: Elaboración propia.

Figura 3.6: Microscopio electrónico de barrido.

Fuente: Centro de Microscopia Electrónica (Universidad Nacional del Altiplano de Puno - UNAP)

3.3. Diagrama del proceso experimental.



Fuente: Elaboración propia.

3.4. Determinación del diseño estadístico de la investigación.

3.4.1. Diseño factorial 2^k con tres réplicas en el punto central de diseño

Un diseño factorial es aquel en el que se investigan todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores en cada ensayo completo o réplica del experimento. Los niveles representan los valores que pueden tomar las variables o factores.

Mediante la aplicación de esta técnica permitirá planificar de manera racional eficiente el proceso experimental a nivel de laboratorio. Determina la significancia y la interacción existente de cada variable independiente considerada para el estudio, además de proporcionar un modelo matemático empírico.

El número total de pruebas experimentales a realizar está definido por la siguiente relación:

(Ecuación 3-4)

$$N = 2^k$$

Dónde:

K = Número de variables

N = Número total de experimentos.

3.5. Recursos Materiales.

3.5.1. Infraestructura.

- Las pruebas experimentales a nivel de laboratorio se realizaran en el Laboratorio de Transformación de Fases y Microscopía (Conversión hidrotermal del ladrillo en zeolita sintética, Evaluación de la Capacidad de Intercambio Catiónico del producto zeolítico, Evaluación de la eficiencia de adsorción del catión Pb^{+2} por el producto zeolítico)
- Laboratorios de Análisis Químicos (Laboratorios Analíticos del Sur EIRL) para el análisis químico de Na^+ y Pb^{+2}.

3.5.2. Equipos y materiales.

Todos los equipos y materiales empleados en el proceso de obtención de zeolitas sintéticas por el proceso de conversión hidrotermal, determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico, y pruebas de adsorción pertenecen al Laboratorio de Transformación de Fases Microscopía de la Escuela de Ing. de Materiales.

Equipos para la conversión hidrotermal

- Reactor de acero Inoxidable
- Balanza digital de 5000 g.
- Rop-Tap
- Tamices
- Horno de resistencias eléctricas y termocupla

Materiales diversos

- Agua destilada
- Hidróxido de sodio en perlas
- Papel filtro poro medio
- Vasos de precipitados de 500 y 1000 mL
- Recipientes de 100 mL
- Fiolas de 100 mL
- Embudos
- Pizetas
- Pipetas calibradas 10 y 20 mL

Equipos para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico (cic)

- Centrífuga
- Espectrómetro de adsorción atómica
- Acetato de Sodio
- Acetato de Amonio
- Alcohol Isopropílico
- Pipetas calibradas de 20 mL
- Recipientes de 100 mL

Equipos para las pruebas de adsorción y análisis de cationes pb^{+2}

- Balanza digital de 5000 g.
- Espectrómetro de adsorción atómica

Materiales diversos

- Agua destilada
- Acetato de plomo
- Papel filtro poro medio
- Recipientes de 100 mL
- Pipetas calibradas
- Pizetas

3.6. Diseño de experimentación.

En esta etapa se diseña el trabajo experimental orientado a la obtención de zeolitas sintéticas mediante la conversión hidrotermal del ladrillo molido como material de partida.

3.6.1. Identificación de variables

a) Temperatura de activación:

La Temperatura de activación es necesaria en el proceso de conversión hidrotermal del ladrillo molido, ya que al aumentar la temperatura, aumenta la solubilidad de la sílice hasta temperaturas próximas a 250°C, debido a que la sílice amorfa cristaliza rápidamente a partir de este punto.

La disolución de las fases de Si aumentan proporcionalmente con la temperatura, pero si se somete a T > 120°C, se ve más favorecida la conversión directa en zeolita que la extracción de Si. Además, a T > 200°C, se favorece la síntesis de zeolitas tales como analcima, sodalita y cancrinitas todas ellas, con capacidades de intercambio catiónico muy bajas.

b) Tiempo de activación:

El tiempo de extracción también tiene una influencia importante sobre la extracción de Si y Al. Obviamente, el tiempo de conversión o extracción para materiales con elevados contenidos en matriz vítrea, será inferior al que necesiten aquellos con altos contenidos en mullita o cuarzo para obtener la misma extracción/conversión.

c) Solución activante:

Altas concentraciones de álcali en la solución extractante (solución activante) pueden dar como resultado lixiviado con relaciones Na/Si muy elevadas que no podrían ser utilizadas para la síntesis de zeolitas de tipo NaP, A o X, sin solamente para la obtención de sodalita o cancrinita, sin interés industrial debido a la baja CIC.

d) Variables independientes.

Temperatura de activación: 100, 120 y 140ºC

Solución Activante: 2, 2.5 y 3 Molar.

Tiempo de activación: 7, 8 y 9 horas

e) Variable dependientes:

Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

3.6.2. Diseño experimental mediante software STATISTICA.

Se utiliza un método experimental factorial 23 con tres réplicas en el punto central del diseño. Las réplicas permiten determinar el error experimental para el análisis de varianza. La **Tabla 3.1** y la **Tabla 3.2.** Muestran las variables consideradas y la programación de las pruebas experimentales según el método factorial.

Tabla 3.1: Variables y niveles del diseño factorial.

Variable	Nivel (-)	Nivel (+)
Z1: Temperatura activación (°C)	100	140
Z2: Solución activante (Mol)	2	3
Z3: Tiempo activación (horas)	7	9

Fuente: Elaboración propia.

Para este trabajo, se considera importante analizar la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de los productos sólidos obtenidos de la conversión hidrotermal para diferentes condiciones de prueba.

Tabla 3.2: Matriz de la programación de las pruebas experimentales (Elaboración propia).

Nro.	Variables Codificadas			Variables Naturales			Respuesta
Prueba	X1	X2	X3	Z1	Z2	Z3	Y
1	-1	-1	-1	100	2	7	Y1
2	1	-1	-1	140	2	7	Y2
3	-1	1	-1	100	3	7	Y3
4	1	1	-1	140	3	7	Y4
5	-1	-1	1	100	2	9	Y5
6	1	-1	1	140	2	9	Y6
7	-1	1	1	100	3	9	Y7
8	1	1	1	140	3	9	Y8
9	0	0	0	120	2.5	8	Y9
10	0	0	0	120	2.5	8	Y10
11	0	0	0	120	2.5	8	Y11

Fuente: Elaboración propia.

Para la evaluación de las significancias de cada una de las variables así como sus interacciones, en el proceso experimental; se realizará el análisis estadístico mediante la prueba de Fisher.

Donde X(s) son las variables independientes que van a ser materia de evaluación:

+1 = Valores máximos

-1 = Valores mínimos

0 = Promedio de los rangos

Y(s) = Variable dependiente (Capacidad de Intercambio Catiónico)

3.6.2.1. Numero de experimentos.

Se realizarán 8 pruebas experimentales conbinando las tres variables según:

$N = 2^k$

$N = 2^3$

$N = 8$

Buscando la significancia estadítica del trabajo experimental, se realizaran 3 réplicas en el centro del diseño; haciendo un total de 11 experimentos.

3.6.2.2. Diseño experimental mediante software STATISTICA.

Los resultados obtenidos de la Capacidad de Intercambio Catiónico fueron procesados estadísticamente utilizando el programa STATISTICA 4, realizándose el análisis de varianza y de residuos y obteniéndose gráficos de Superficie de respuesta, de Pareto, de comparación de valores estimados y experimentales, de interacción, de contorno, etc.

3.7. Síntesis de zeolitas

3.7.1. Síntesis a escala de laboratorio.

Para los experimentos de síntesis de zeolitas mediante conversión hidrotermal a escala de laboratorio, se utilizó como materia prima ladrillo molido que fue previamente caracterizada. Se utilizó 10 gr de ladrillo molido y 125 ml de solución de NaOH, manteniendo una relación solución activante/sólido igual a 12.5. Con el propósito generar

una condición de auto presión los materiales fueron colocados en el interior de un recipiente de acero inoxidable con cierre hermético con una capacidad máxima de 250 ml aproximadamente. En la **Figura 3.7, Figura 3.8** y la ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. se muestran el pesado del ladrillo molido, de la solución de NaOH y los elementos necesarios para la conversión hidrotermal.

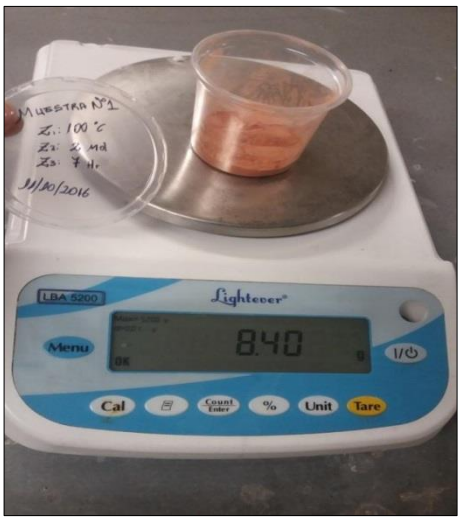


Figura 3.7: Peso de 10g. de ladrillo molido.

Fuente: Elaboración propia.

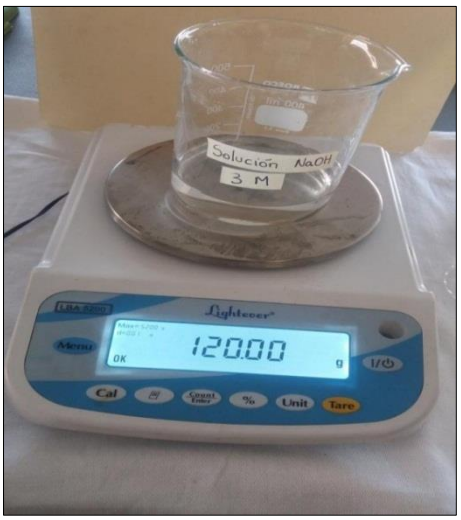


Figura 3.8: Solución NaOH 3 Mol.

Fuente: Elaboración propia.

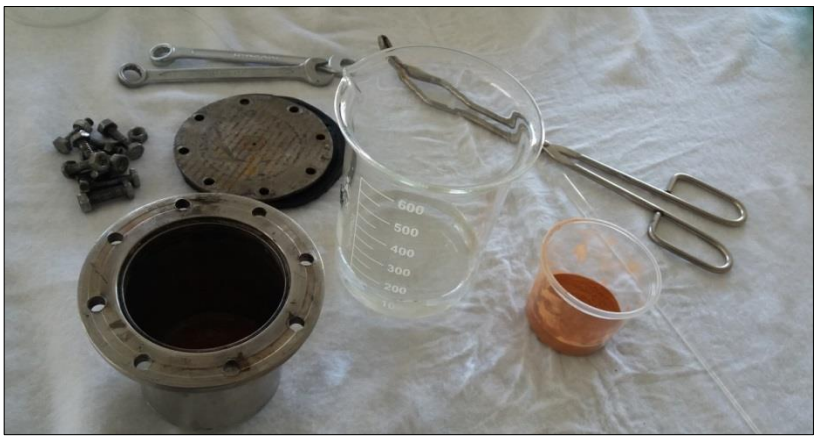


Figura 3.9: Contenedor de acero inoxidable, ladillo molido y solución de NaOH.

Fuente: Elaboración propia.

El calentamiento del recipiente a las temperaturas establecidas fue mediante un horno de resistencias eléctricas, el control de la temperatura se realizó utilizando un controlador digital. El producto zeolitizado resultante de la conversión hidrotermal, fue lavado varias veces con agua destilada, filtrado y secado a una temperatura de 80ºC por 4 horas.

La **Figura 3.10** y la **Figura 3.11**, presenta la operación de carga de materiales en el contenedor y el horno de resistencias eléctricas con el controlador digital de temperatura.

Figura 3.10: Carga de contenedor con ladrillo molido y solución NaOH.

Fuente: Elaboración propia.

Figura 3.11: Horno de resistencias eléctricas.

Fuente: Elaboración propia.

3.7.1.1. Concentración de solución activante.

Las zeolitas son estables a pH altos y son así sintetizadas por la adición de soluciones de hidróxidos. Según investigaciones anteriores, se han utilizado soluciones de hidróxido de Na, K, Ca, Li, Ba y Sr para influir en el tipo de zeolita obtenida.

La influencia de este parámetro viene dada principalmente en la obtención de diferentes tipos de zeolita, se observa que para la obtención de zeolitas como la NaP es necesaria una baja concentración de activante en la solución.

Para el presente trabajo de Tesis se considera emplear como solución activante NaOH en concentraciones del orden de 2, 2.5 y 3 Molar; manteniendo una relación solución activante / ladrillo molido igual a 12.5. La ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia., resenta las soluciones de NaOH utilizadas para la síntesis hidrotermal de zeolitas.

Figura 3.12: Soluciones activantes de NaOH.

Fuente: Elaboración propia.

3.7.1.2. Temperatura de activación.

Las pruebas de conversión se realizaron a 100, 120 y 140°C. Las temperaturas de prueba se eligieron en base a estudios preliminares con el objeto de observar el efecto sobre el rendimiento de la conversión y la capacidad de intercambio catiónico (CIC). La **Figura 3.13** y la **Figura 3.14**, muestran la ejecución de la conversión hidrotermal a 120ºC y el producto resultante.

Figura 3.13: Conversión hidrotermal de ladrillo molido a 120°C.

Fuente: Elaboración propia.

Figura 3.14: Mezcla de solución y solido resultante de la conversión hidrotermal.

Fuente: Elaboración propia.

3.7.1.3. Tiempo de activación.

El tiempo de contacto entre la solución activante y el sólido (ladrillo molido) fue establecido en 7, 8 y 9 horas.

3.8. Caracterización de la zeolita sintética.

3.8.1. Caracterización física.

Comprende la determinación de la densidad real y porosidad del producto zeolítico obtenido después de la síntesis por conversión hidrotermal.

3.8.1.1. Densidad real y aparente.

Para la determinación de esta característica física se utilizó el mismo método del picnómetro o de la fiola, de acuerdo a lo indicado en el Manual de Laboratorio de Concentración de Minerales de la Pontificia Universidad Católica del Perú, Facultad de Ciencias e Ingeniería. La **Figura 3.15** y la **Figura 3.16**, muestran la colocación del producto zeolítico a la fiola con agua destilada y el calentamiento hasta ebullición incipiente.

Figura 3.15: Fiola con Zeolita.
Fuente: Elaboración propia.

Figura 3.16: Ebullición incipiente.
Fuente: Elaboración propia.

3.8.1.2. Porosidad.

3.8.2. Caracterización química y análisis morfológico al SEM.

3.8.2.1. Elementos mayoritarios.

El análisis solo se realizó sobre una muestra representativa que mostró la más alta capacidad de intercambio catiónico y sobre el ladrillo sin tratamiento. Se obtuvieron

imagines nítidas utilizando el detector de electrones secundarios y recubriendo previamente la muestra con una capa de oro a fin de hacerlas conductoras a la incidencia de los electrones.

3.9. Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC).

La capacidad para intercambiar cationes se debe a que la presencia de iones aluminio trivalentes (sustituyendo silicio tetravalente en los tetraedros) lo que origina un desequilibrio en la estructura caracterizado por un exceso de cargas negativas. Para compensar este exceso de cargas negativas, las zeolitas incorporan en sus estructuras cationes tipo Na^{+}, K^{+} y Ca^{+2}. Estos cationes son fácilmente intercambiables por otros, lo que le confiere a la zeolita una elevada capacidad de intercambio catiónico (CIC). Mediante este intercambio, otros cationes metálicos pueden introducirse en la zeolita y así, modificar sus propiedades catalíticas o de tamiz molecular.

La determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico, implica la saturación de dicha capacidad por medio del sodio, el lavado del exceso de sodio, (Sodio soluble No Intercambiable) por medio de alcohol y la medida de dicha capacidad mediante extracción de todo el sodio con acetato de amonio y la lectura del sodio por absorción atómica. Algunos laboratorios reportan la capacidad de intercambio catiónico efectiva como la suma de las bases totales que pueden extraerse de dicho material o suelo. Para la saturación de las muestras de zeolita se utiliza acetato de Sodio 1N. Se realizan lavados con alcohol, con el fin de eliminar el exceso de sales y de la solución de acetato de sodio no intercambiada.

La capacidad de intercambio catiónico es una medida del número de cationes por el peso de unidad disponible para dicho intercambio, expresado generalmente como miliequivalentes por 100 gramos de material.

Para la evaluación de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC), se utilizaron muestras de todos los productos zeolíticos obtenidos después de la conversión hidrotermal a diferentes condiciones de prueba propuestas en la matriz del diseño experimental.

3.9.1. Metodología.

Método 9081: Capacidad de Intercambio Catiónico (Acetato de Sodio).

a) Alcance y Aplicación

El método 9081 es aplicable a la mayoría de residuos, incluyendo suelos calcáreos y mono calcáreos. El método de capacidad de intercambio catiónico fue desarrollado por (Chapman, 1965) estos deben ser empleados para distintos suelos ácidos.

b) Resumen del Método

La muestra es mezclada con un exceso de solución de acetato de sodio, resultando un intercambio de cationes sodio por los cationes contenidos en la matriz del material. Posteriormente, la muestra debe ser lavada con alcohol isopropílico. Luego se añade una solución de acetato de amonio la cual reemplaza el sodio adsorbido. La concentración de sodio desplazado es luego determinada por absorción atómica, emisión por espectroscopia u otro medio de análisis equivalente.

c) Equipos y Materiales

- Contenedores con tapa roscada para centrifugación de 50 mL
- Frascos volumétricos de 100 mL
- Centrífuga
- Papel filtro poro mediano
- Pipetas calibradas de 25 mL

d) Reactivos

- Acetato de sodio (NaOAc) 1.0 N:
  Disolver 136 g de NaC2H3O2 * 3H2O en 1000 ml de agua destilada. El pH de esta solución debe ser de 8.2, si es necesario añadir unas gotas de ácido acético o de una solución de NaOH para conseguir la solución tenga un pH igual a 8.2.
- Acetato de Amonio (NH4OAc), 1N:
  Diluir 114 ml de ácido acético glacial (99.5%) con agua, para un volumen de aproximadamente 1 litro. Luego añadir 138 ml de hidróxido de amonio concentrado (NH4OH) y agregar agua hasta obtener un volumen de aproximadamente 1980 mL.

Controlar el pH de la solución resultante, añadir más NH4OH si fuera necesario para obtener un pH igual a 7, completar un volumen de 2 litros añadiendo agua destilada.

- Alcohol isopropílico: 99%.

3.9.2. Procedimientos.

Pesar 4 g de material de tamaño de partícula mediano o fino, o 6 g de material con grano grueso, y transferir la muestra hacia el contenedor para centrifugación de base circular con una capacidad de 50 mL. (Más del 50% del suelo fino debe tener un tamaño de partícula menor o igual a 0.074 mm; más del 50% del suelo mediano debe tener un tamaño de partícula mayor o igual a 0.425 mm, mientras que el material grueso debe tener un tamaño de partícula igual o mayor a 2 mm.

a) Añadir 33 ml de 1.0 N de la solución de NaOAc, tapar el tubo, agitarla en un agitador mecánico por 5 min, y centrifugar la solución hasta que el líquido este limpio o claro.
b) Decantar el líquido y repetir el párrafo (a), 3 veces más.
c) Añadir 33 ml de alcohol isopropílico (99%), tapar el tubo, agitarla en el agitador mecánico por 5 min, y centrifugar hasta que el líquido este claro.
d) Repetir el procedimiento del párrafo (c), 2 veces más.
e) Añadir 33 mL de la solución NH4OAc, tapar el tubo, agitarla en el agitador mecánico por 5 min, y centrifugar hasta que el líquido supernadante este claro. Decantar la solución dentro de un frasco con capacidad para 100mL.
f) Repetir el procedimiento descrito en el párrafo (e), 2 veces más.
g) Completar un volumen de 100mL solución de acetato de amonio y determinar la concentración de Na^+ por absorción atómica, emisión espectroscópica, o un método equivalente.

La **Figura 3.17, Figura 3.18** y la ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia., muestran los productos zeolíticos obtenidos, los contenedores de 150 mL de capacidad con soluciones de acetato empleados para el doble intercambio catiónico y las soluciones para determinar Na^+.

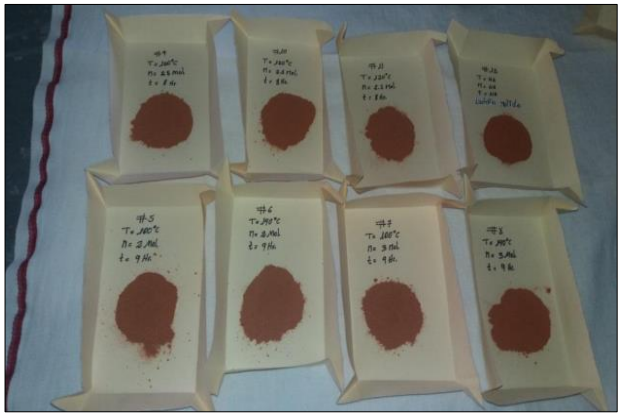


Figura 3.17: Productos zeolíticos obtenidos a diferentes condiciones de prueba.

Fuente: Elaboración propia.

Figura 3.18: Productos zeolíticos obtenidos a diferentes condiciones de prueba.

Fuente: Elaboración propia.

Figura 3.19: Solución con contenido de Na+ para determinar la CIC.

Fuente: Elaboración propia.

3.10. Adsorción de catión Pb^{2+}.

La remoción de metales pesados puede realizarse por varios métodos como la precipitación, adsorción, extracción con solventes, ultra filtración, ósmosis inversa e intercambio iónico. De estos el intercambio catiónico resulta más atractivo por su relativa simplicidad de operación y bajo costo.

3.10.1. Metodología.

Las pruebas de adsorción de cationes Pb^{+2} se realizaron empleando el material zeolítico que presentó el valor más alto de capacidad de intercambio catiónico CIC. Para tal fin, se

prepararon soluciones sintéticas conteniendo cationes Pb^{+2} con una concentración inicial de 1000 mg/L a partir de sal de nitrato de plomo.

3.10.2. Adsorción a tiempo variable.

Permite evaluar la capacidad de adsorción del producto zeolítico sintético considerando el tiempo de contacto de 1g con una solución conteniendo 1000 mg/L de Pb^{+2}. La toma de muestras de solución para análisis se llevó a cabo después de 4, 8, 16 y 24 horas.

3.10.2.1. Procedimiento.

Para estas pruebas se emplearon recipientes de plástico de 200 mL de capacidad. En cada una de ellas se colocaron 150 mL de solución de Pb^{+2} y 1gr. del producto zeolítico. Durante el proceso de adsorción se debe agitar los recipientes para facilitar el contacto entre la solución y el material zeolítico. Una vez completado los tiempos de contacto establecidos, la solución se debe filtrar y seguidamente tomar 100 mL para el análisis de Pb^{+2} mediante adsorción atómica.

La ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia., muestra los recipientes de plástico onteniendo 150 mL de solución de Pb^{+2} y 1g de material zeolítico para la prueba a tiempo variable

3.10.3. Adsorción a concentración variable.

Permite evaluar la eficiencia de adsorción de 1 gramo de producto zeolítico sintético considerando el tiempo de contacto constante. Luego de transcurrido un tiempo determinado se tomaron 100 mL de solución para análisis de Pb^{+2} por espectrometría de adsorción atómica.

Figura 3.20: Prueba de adsorción variando el tiempo de contacto.
Fuente: Elaboración propia.

3.10.3.1. Procedimiento.

En 07 recipientes de plástico de 200 mL de capacidad se colocaron 150 mL de solución de Pb^{+2} con concentraciones de 800, 600, 500, 200, 50 mg/L se colocaron 1g de producto zeolítico sintético. Durante el proceso de adsorción se agitaron los recipientes para mejorar el contacto entre la solución y el material zeolítico.

El tiempo de contacto será determinado por las pruebas a tiempo variable. Luego de transcurrido el tiempo de contacto se deben filtrar las soluciones y se tomaran 100 mL de solución para analizar Pb^{+2} mediante adsorción atómica.

En la ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia., se aprecia los recipientes de lástico conteniendo 150 ml de solución de Pb^{+2} utilizados en las pruebas de adsorción a concentración variable.

3.10.4. Isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción Freundlich y Lagmuir serán construidas empleando los resultados obtenidos de las pruebas a concentración variable.

Figura 3.21: Recipientes de plástico conteniendo 150 ml de solución de Pb+2 a concentraciones variables.

Fuente: Elaboración propia.

.

CAPITULO IV:
ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

4.1. Presentación de resultados.

Para la obtención de zeolitas sintéticas a partir de la conversión hidrotermal del ladrillo molido a nivel de laboratorio, se realizaron pruebas considerando como variables independientes: Temperatura, Tiempo de activación, y concentración de la solución activante. La determinación del modelo matemático se realizó mediante la aplicación de un diseño factorial a dos niveles 2^k con tres réplicas en el punto central buscando la significancia estadística.

4.1.1. Residuo de ladrillo.

4.1.1.1. Caracterización física.

Se llevaron a cabo análisis fisicoquímicos a fin de conocer su densidad real, aparente y porosidad, análisis granulométrico y análisis morfológico por SEM. Estas características físicas están relacionadas con la reactividad del ladrillo molido y la eficiencia del proceso de conversión hidrotermal.

4.1.1.2. Densidad real y aparente.

El resultado del método de la fiola indicó una densidad real de 2.27g/cm^3 y una densidad aparente igual a 2.97 g/cm^3, para el producto zeolítico obtenido en condiciones de prueba 140ºC/7 horas/2 molar.

4.1.1.3. Porosidad.

El cálculo de la Porosidad de acuerdo a los valores determinados en los ensayos de densidad indicaron un valor igual a 23.50%.

En el caso de la muestra del ladrillo molido, el valor relativamente bajo puede deberse a la heterogeneidad de tamaño de las partículas presentes, o puede ser debido a que presenta una distribución de tamaño de grano compleja.

4.1.1.4. Análisis granulométrico.

La granulometría tiene una alta incidencia en la reactividad del ladrillo molido en el momento de formar zeolitas sintéticas. Cuanto más fina sea la distribución granulométrica se obtiene una mayor reactividad. Los valores de la distribución granulométrica se calcularon en base al porcentaje parcial, retenido y al porcentaje pasante. La **Tabla 4.1** y la

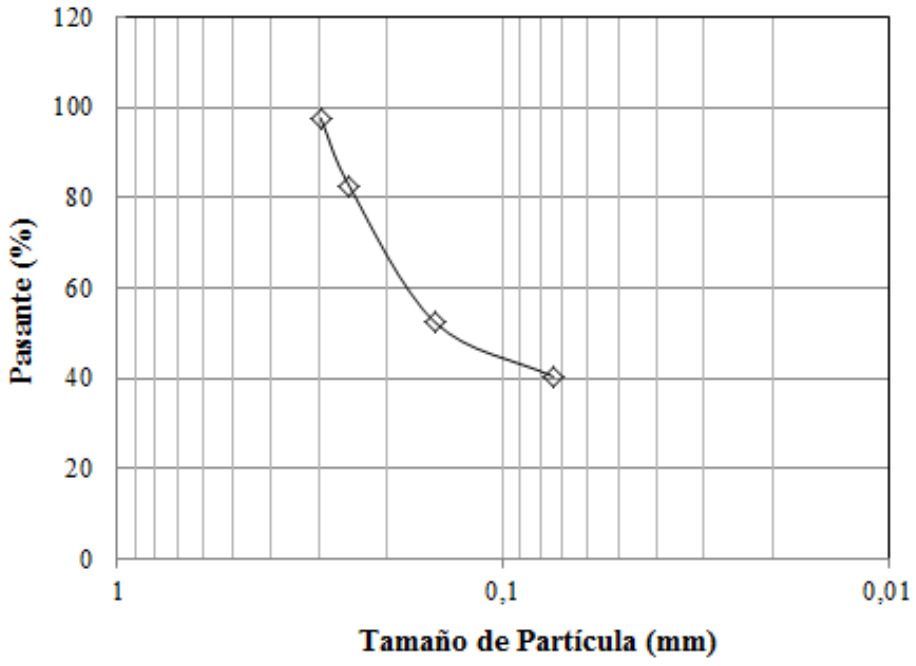
Grafica 4.1, muestran los datos del análisis granulométrico y la respectiva curva de distribución granulométrica.

Tabla 4.1: Análisis granulométrico (Ladrillo).

Nro. Tamiz ASTM	Abertura Malla (µm)	Peso Parcial (g)	% Retenido (%)	% Retenido Acumulado (%)	% Pasante Acumulado (%)
48	290	2.4	2.42	2.42	97.58
65	210	14.9	15.05	17.47	82.53
100	150	29.8	30.1	47.58	54.42
200	74	11.9	12.02	59.6	40.4
-200		40	40.4	100	
		99	100		

El proceso de conversión hidrotermal se realizó utilizando un material con granulometría fina. Para el presente trabajo se tiene un 54.42% de material pasante y que está constituido por partículas de ladrillo molido con dimensiones menores a 150 µm.

Fuente: Elaboración propia.



Grafica 4.1: Curva granulométrica. Relación entre el % acumulado pasante y el Tamaño de partícula - Ladrillo molido.

Fuente: Elaboración propia.

Para la conversión hidrotermal en este trabajo de Tesis, se trabajó con una dimensión de partícula inferior a 150µm o tamiz -100.

4.1.1.5. Análisis Morfológico por SEM.

Para el análisis morfológico del ladrillo sin tratamiento se utilizó la técnica de microscopía electrónica mediante el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) CARL ZEISS – EVO LS10 EDX WD=15mm magnificación de 1000000 veces con microanalizador EDX (Detector de energía dispersiva de rayos x).

La Microfotografía se ve en la **Figura 4.1**, muestra la morfología granular de diferente tamaño de partícula.

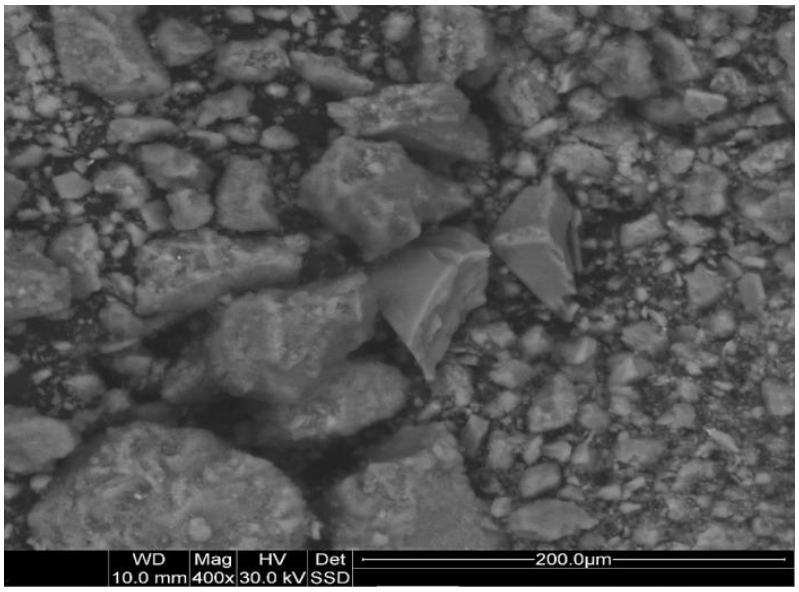


Figura 4.1: Partículas de ladrillo molido Aumento 400x.
Detalle: Presenta partículas de ladrillo de diferente tamaño.
Fuente: Centro de Microscopia Electrónica (Universidad Nacional del Altiplano de Puno – UNAP)

4.1.2. Caracterización química.

4.1.2.1. Elementos mayoritarios.

El análisis de los componentes químicos mayoritarios presentes en el ladrillo molido sin tratamiento, fueron determinados utilizando el detector de EDX del microscopio electrónico de barrido CARL ZEISS – EVO LS10. Los resultados se muestran en la **Tabla 4.2** .

Tabla 4.2: Composición química - Ladrillo sin tratamiento.

Elemento	Na2O %	MgO %	Al2O3 %	SiO2 %	K2O %	CaO %	TiO2 %	Fe2O3 %
Medida	1.3	4.5	20	51.3	3.2	11.5	0.8	6

Detalle: Se puede apreciar claramente un alto contenido en SiO2 y Al2O3, está próxima a los empleados para la producción de zeolitas sintéticas a partir de precursores naturales.

Fuente: Elaboración propia.

De los resultados obtenidos del análisis químico por óxidos mayoritarios, se puede apreciar claramente un alto contenido en SiO2 y Al2O3, esenciales para el proceso de síntesis de zeolita mediante el método de conversión hidrotermal.

Para este trabajo de Tesis, se tiene una relación SiO2/Al2O3 igual a 2.57. Según investigaciones de conversión hidrotermal realizadas por otros autores esta relación está próxima a los empleados para la producción de zeolitas sintéticas a partir de precursores naturales.

4.2. Pruebas de conversión hidrotermal a nivel laboratorio.

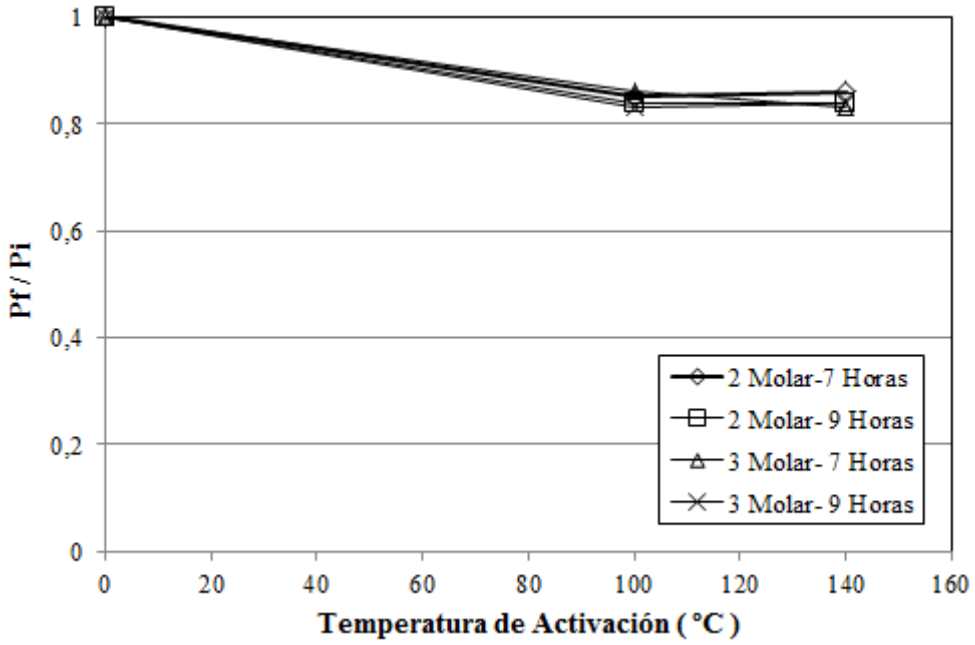
La eficiencia de la síntesis de zeolitas empleando conversión hidrotermal depende del contenido de Al2O3 y SiO2 presentes en la materia prima (ladrillo molido). Para las pruebas realizadas, se utilizó un material (ladrillo molido) con un contenido en Al2O3 más SiO2 igual a 71.3 %, obteniéndose muy buenos resultados de capacidad de intercambio catiónico (CIC).

En la conversión hidrotermal del ladrillo molido, se da una disolución de la matriz vítrea por efecto de la temperatura, que forma un gel con la solución activante; seguida de la nucleación y cristalización de productos zeolíticos. Por lo tanto, para que exista un gran rendimiento de síntesis; es indispensable considerar como factor importante el alto contenido en fases solubles de Si y Al.

4.2.1. Proporción de pérdida de peso.

En el desarrollo de las pruebas de conversión hidrotermal, se controló el peso inicial (Pi) y el peso final (Pf) del producto zeolítico. La relación Pf/Pi (proporción de pérdida de peso) fue calculado y correlacionado con la capacidad de intercambio catiónico (CIC). La

Grafica 4.2, muestran la correlación de Pf/Pi con la temperatura de activación y con la capacidad de intercambio catiónico para diferentes condiciones de prueba.



Grafica 4.2: Variación de la proporción Pf/Pi en función de la temperatura de prueba.

Detalle: La pérdida en peso del material sólido antes y después de la conversión hidrotermal, expresada como la relación Pf/Pi; viene a ser un índice de disolución de las fases de Si y Al.

Fuente: Elaboración propia.

De la Figura Nro. 4.2, es posible afirmar que en pruebas realizadas a 140ºC/2M/7 horas la proporción de pérdida de peso (Pf/Pi) es mayor en comparación con las otras pruebas realizadas, asimismo le corresponde la más alta capacidad de intercambio catiónico (CIC). Se puede concluir que para un valor bajo de Pf/Pi corresponde una baja capacidad de intercambio catiónico. A temperaturas altas de tratamiento la disolución de la sílice y la alúmina continúa pero no cristaliza en una zeolita con alta capacidad de intercambio catiónico.

4.2.2. Efecto de la temperatura sobre la CIC.

Sobre los productos sólidos obtenidos a condiciones diferentes de ensayo, se determinaron la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) según la metodología anteriormente indicada. La **Tabla 4.3**, presenta los resultados conseguidos.

Tabla 4.3: Capacidad de intercambio catiónico (CIC) para diferentes condiciones de prueba.

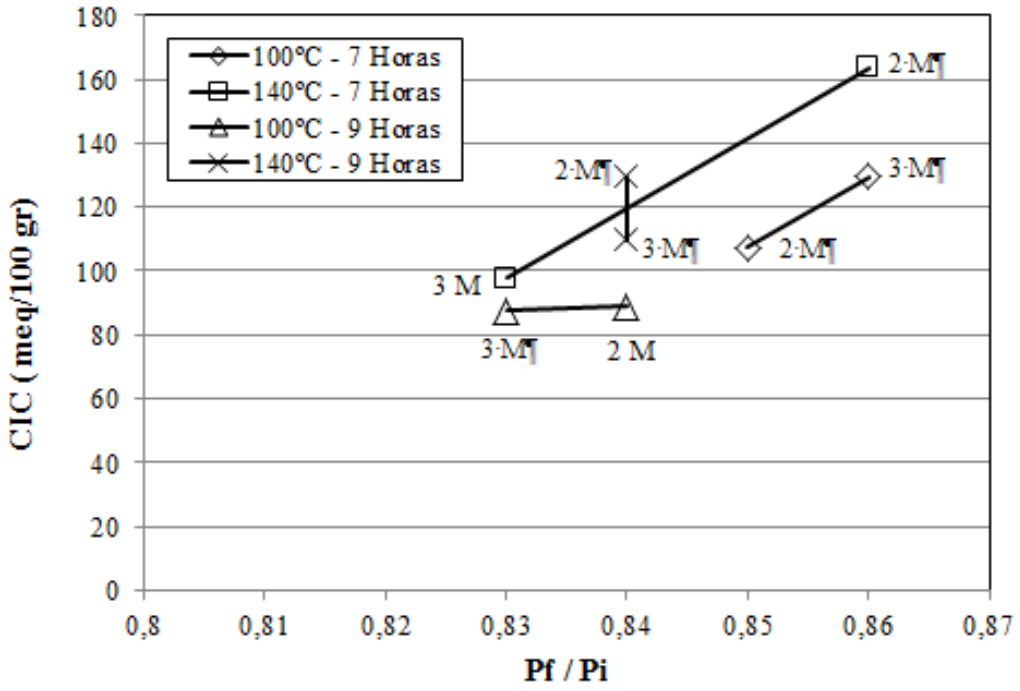
Prueba	Condiciones de Prueba	(CIC) meq/100gr
1	100ºC/2M/7h	107.39
2	***140°C/2M/7h***	***163.48***
3	100ºC/3M/7h	129.57
4	140ºC/3M/7h	97.83
5	100ºC/2M/9h	88.7
6	140ºC/2M/9h	129.57
7	100ºC/3M/9h	87.39
8	140ºC/3M/9h	109.57
9	120ºC/2.5M/8h	127.39
10	120ºC/2.5M/8h	110.87
11	120ºC/2.5M/8h	133.04
12	Ladrillo	2.1

Capacidad de Intercambio Catiónico determinada en

LABORATORIO ANALITICO DEL SUR

Fuente: Elaboración propia.

La **Grafica 4.3**, Variación de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) en función de la proporción Pf/Pi.

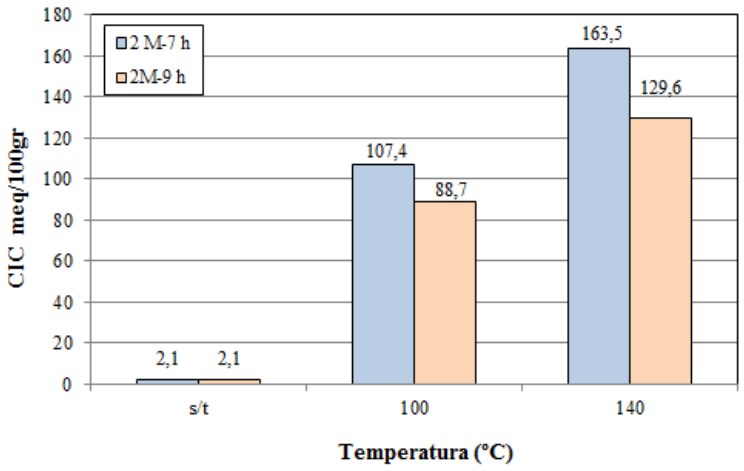


Grafica 4.3: Variación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) en función de la proporción Pf/Pi.

Se observa un incremento en la CIC de 56.10 meq/100g de 107.40 meq/100g a 163.50 meq/100g para temperaturas de tratamiento de 100°C a 140ºC.

Fuente: Elaboración propia.

La **Grafica 4.4**, muestra el efecto de la temperatura sobre la capacidad de intercambio catiónico para pruebas con una solución activante de 2M y tiempos de activación de 7 y 9 horas.

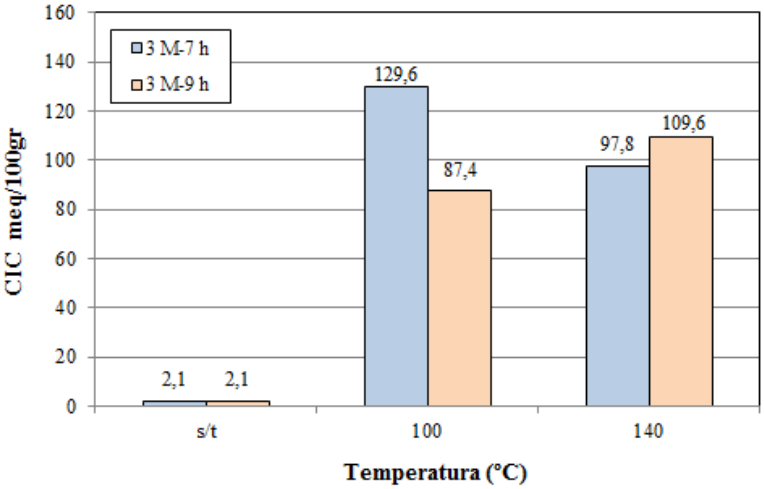


Grafica 4.4: Efecto de la temperatura de conversión sobre la capacidad de intercambio.

Se hace evidente que utilizando una solución activante de NaOH 2M y a una temperatura de 140°C y con un tiempo prolongado de contacto entre la solución activante y el sólido; se mejora la capacidad de intercambio catiónico.

Fuente: Elaboración propia.

La **Grafica 4.5**, muestra el efecto de la temperatura sobre la capacidad de intercambio catiónico para pruebas con una solución activante de 3M y tiempos de activación de 7 y 9 horas.



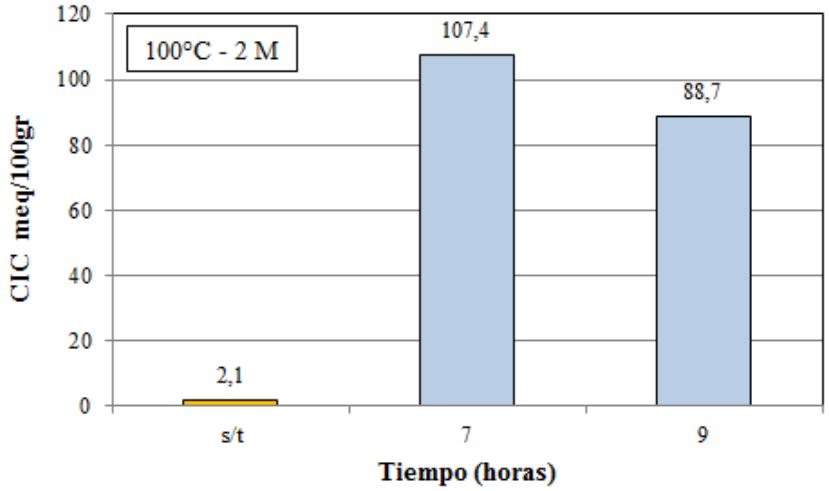
Grafica 4.5: Efecto de la temperatura de conversión sobre la capacidad de intercambio catiónico.

Para una concentración de solución activante NaOH igual a 3M y trabajando a una temperatura de 140°C, por tiempos prolongados de contacto entre la solución activante y el sólido la capacidad de intercambio catiónico alcanza el máximo obtenible.

Fuente: Elaboración propia.

4.2.3. Efecto del tiempo de activación.

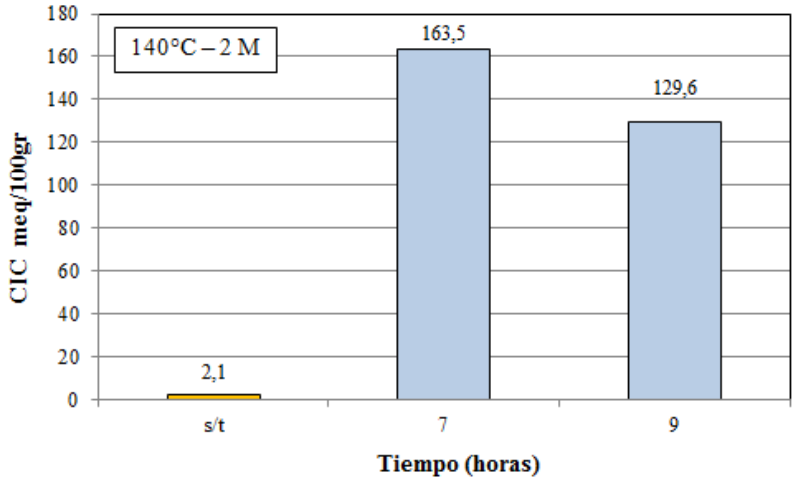
La **Grafica 4.6** y la **Grafica 4.7**, muestran la influencia del tiempo de activación sobre la capacidad de intercambio catiónico para la conversión a 100 y 140°C utilizando una concentración de solución activante de NaOH 2 Molar.



Grafica 4.6: Efecto del tiempo de contacto activante y solico sobre la CIC prueba 100°C/2M.

Existe una disminución en la CIC de 18.70 meq/100g de 107.40 meq/100g, hasta 88.7 meq/100g, cuando se pasa de 7 a 9 horas.

Fuente: Elaboración propia.

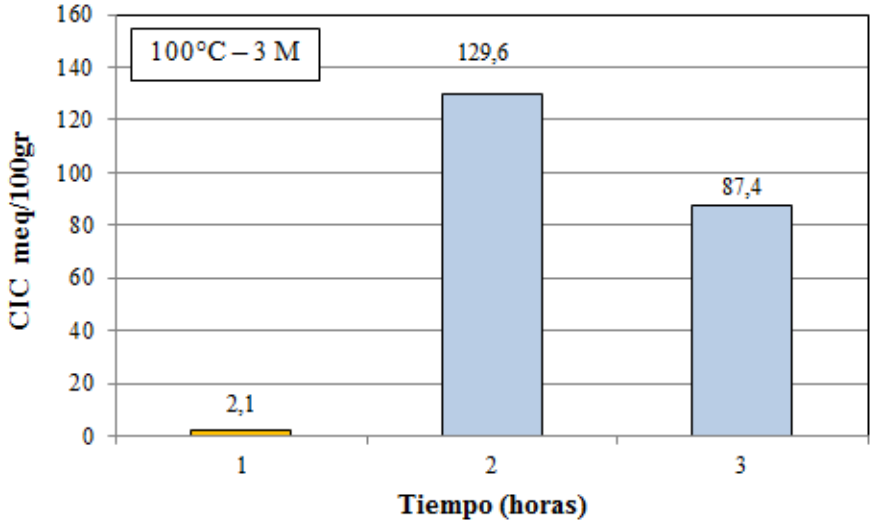


Grafica 4.7: Efecto del tiempo de contacto solución activante y solución sobre la CIC prueba 140°C/2M.

La CIC disminuye en 33.90 meq/100g de 163.50 meq/100g hasta 129.60 meq/100g, para un tiempo de tratamiento que va de 7 a 9 horas.

Fuente: Elaboración propia.

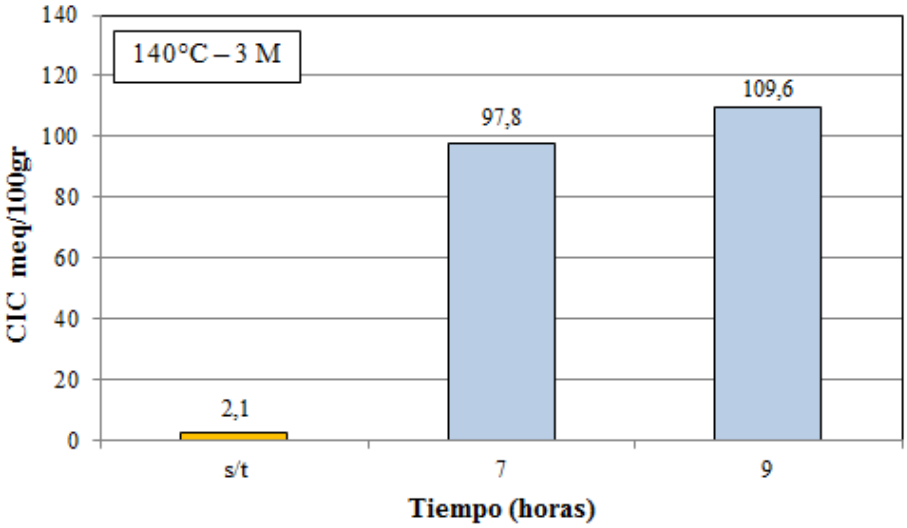
La **Grafica 4.8** y la **Grafica 4.9**, muestran la influencia del tiempo de activación sobre la capacidad de intercambio catiónico para la conversión a 100 y 140°C utilizando una concentración de solución activante de NaOH 3 Molar.



Grafica 4.8: Efecto del tiempo de contacto solución activante y solido sobre la CIC Prueba 100°C/3M.

La CIC disminuye en 42.20 meq/100g desde 129.60 meq/100g hasta 87.40 meq/100g para un tiempo de tratamiento de 7 y 9 horas.

Fuente: Elaboración propia.



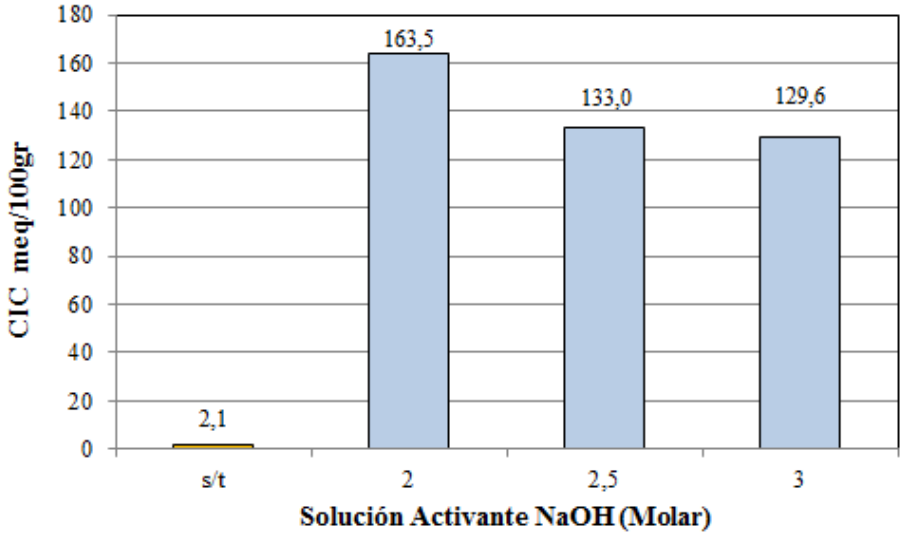
Grafica 4.9: Efecto del tiempo de contacto solución activante y solido sobre la CIC Prueba 140°C/3M.

Se observa un incremento en la CIC en 11.80 meq/100g de 97.80 hasta 109.60 meq/100g, cuando se realizan tratamientos de 7 y 9 horas.

Fuente: Elaboración propia.

4.2.4. Efecto de la concentración de la solución activante sobre la CIC.

La influencia de este parámetro viene dada principalmente en la obtención de diferentes tipos de zeolita. La **Grafica 4.10**, muestra la variación de la CIC para diferentes concentraciones de solución activante.



Grafica 4.10: Efecto de la concentración de la solución activante sobre la CIC.

La mayor CIC se obtiene cuando se emplea una concentración de la solución alcalina activante baja (2M).

Fuente: Elaboración propia.

4.3. Síntesis de zeolitas.

Según los resultados de la Capacidad de Intercambio Catiónico, se tiene un producto zeolítico con a 163.48 meq/gr. obtenido a condiciones experimentales: 140°C/2M/7horas, empleando una solución activante de NaOH y conservando una relación Líquido/Sólido igual a 12.5.

4.3.1. Caracterización de la zeolita sintética.

4.3.1.1. Caracterización física.

El estudio de caracterización física se consideró la determinación de la densidad real, porosidad y análisis morfológico por SEM.

a) Densidad real.

La **Tabla 4.4**, presenta las densidades reales que corresponden a cada producto obtenido después de la conversión hidrotermal.

Tabla 4.4: Densidad real de los productos obtenidos por conversión hidrotermal.

Prueba	Condiciones Prueba	Densidad (g/cm3)
1	100ºC/2M/7h	2.17
2	***140°C/2M/7h***	***2.27***
3	100ºC/3M/7h	2.25
4	140ºC/3M/7h	2.27
5	100ºC/2M/9h	2.44
6	140ºC/2M/9h	2.44
7	100ºC/3M/9h	2.33
8	140ºC/3M/9h	2.15
9	120ºC/2.5M/8h	2.44
10	120ºC/2.5M/8h	2.53
11	120ºC/2.5M/8h	2.56
12	Ladrillo	2.56

Se observa que para la muestra N°2 presenta densidad de 2.27 g/cm3.

Fuente: Elaboración propia.

b) Porosidad.

El valor de porosidad obtenido en la zeolita sintética de alta capacidad de intercambio catiónico es de 23.50%. El valor promedio de la porosidad del ladrillo molido estudiado es de 18.31%, existiendo una diferencia de 5.19%. En este caso, la diferencia existente puede atribuirse al efecto de la temperatura que ocasiona una variación mínima en la densidad modificando la morfología inicial de las partículas.

4.3.1.2. Caracterización química del producto zeolítico.

Determinados utilizando el detector de EDX del microscopio electrónico de barrido CARL ZEISS – EVO LS10 sobre la muestra obtenida a condiciones de prueba 140°C/2M/7horas. Los resultados se muestran en la **Tabla 4.5.**

Tabla 4.5: Composición química - Zeolítica sintética.

Elemento	**Na2O** (%)	**MgO** (%)	**Al2O3** (%)	**SiO2** (%)	**K2O** (%)	**CaO** (%)	**Mn2O3** (%)	**Fe2O3** (%)
Medida	3.61	0.86	25.57	45.88	1.32	2.17	0.05	4.36

Detalle: Se puede apreciar claramente un alto contenido en SiO2 y Al2O3, está próxima a los empleados para la producción de zeolitas sintéticas a partir de precursores naturales.

Fuente: Elaboración propia.

a) Análisis morfológico por SEM.

Las Micrografías que se muestras en las la **Figura 4.2** y la **Figura 4.3**, muestran las imágenes al Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) del producto zeolítico obtenido a condiciones de prueba 140°C / 2M / 7 horas y la obtenida por (Moreno N. 2002), resultado del experimento de síntesis en una planta piloto de España (referenciada como NaP1-IQE).

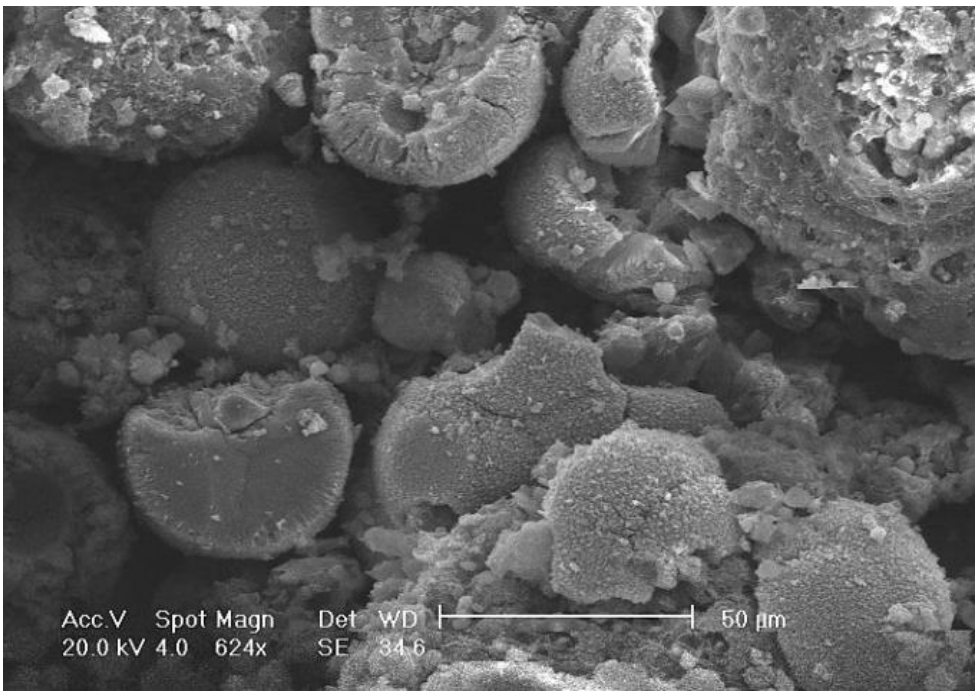


Figura 4.2: Cristales Pseudoesféricas de zeolita NaP Prueba 140°C/2M/7h Aumento 624x.

El análisis morfológico mediante SEM en la muestra tratada a 140°C/2M/7 horas, muestra la formación de pseudoesferas que corresponden a la Zeolita sintética denominada sódica NaP.

Fuente: Centro de Microscopia Electrónica (Universidad Nacional del Altiplano de Puno - UNAP)

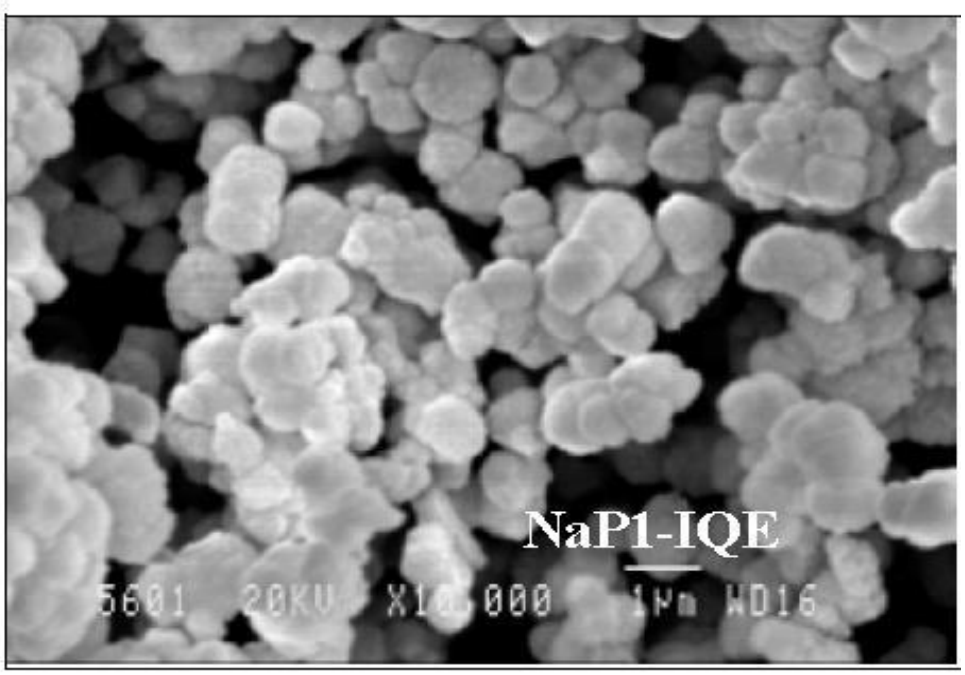


Figura 4.3: Cristales pseudoesféricas de zeolita NaP1. Zeolita comercial suministrada por I.Q.E S.A... Aumento 10000x

Fuente: (Moreno n. 2002)

4.4. Diseño experimental.

Se utilizó un diseño experimental factorial 2^3, con tres réplicas en el centro y considerando como factores influyentes: Temperatura, Concentración de solución activante y Tiempo de activación. La **Tabla 4.6** y la **Tabla 4.7**, muestran las variables a considerar, y la matriz del diseño factorial.

Tabla 4.6: Variables y niveles del diseño factorial.

Variable	Nivel (-)	Nivel (+)
Z1: Temperatura Activación (°C)	100	140
Z2: Solución Activante (Mol)	2	3
Z3: Tiempo Activación (horas)	7	9

Fuente: Elaboración propia.

Para este trabajo, se considera importante analizar la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de los productos sólidos obtenidos de la conversión hidrotermal para diferentes condiciones de prueba.

Tabla 4.7: Matriz del diseño factorial.

N	Z1	Z2	Z3	X1	X2	X3
1	100	2	7	-1	-1	-1
2	140	2	7	.+1	-1	-1
3	100	3	7	-1	.+1	-1
4	140	3	7	.+1	.+1	-1
5	100	2	9	-1	-1	.+1
6	140	2	9	.+1	-1	.+1
7	100	3	9	-1	.+1	.+1
8	140	3	9	.+1	.+1	.+1
9	120	2.5	8	0	0	0
10	120	2.5	8	0	0	0
11	120	2.5	8	0	0	0

Fuente: Elaboración propia.

4.4.1. Análisis de la capacidad de intercambio catiónico (CIC)

La **Tabla 4.8**, muestra la matriz del diseño con valores codificados para la capacidad de intercambio catiónico.

Tabla 4.8: Matriz del diseño con factores codificados para la CIC.

Nro	Factores							CIC (meq/100 g)
	X1	X2	X3	X1X2	X1X3	X2X3	X1X2X3	
1	-1	-1	-1	.+1	.+1	.+1	-1	107.4
2	.+1	-1	-1	.+1	-1	-1	.+1	***163.5***
3	-1	.+1	-1	-1	.+1	-1	.+1	129.6
4	.+1	.+1	-1	-1	-1	.+1	-1	97.8
5	-1	-1	.+1	-1	-1	.+1	.+1	88.7
6	.+1	-1	.+1	-1	.+1	-1	-1	129.6
7	-1	.+1	.+1	.+1	-1	-1	-1	87.4
8	.+1	.+1	.+1	.+1	.+1	.+1	.+1	109.6
9	0	0	0	0	0	0	0	127.4
10	0	0	0	0	0	0	0	110.9
11	0	0	0	0	0	0	0	133

Fuente: Elaboración propia.

4.4.2. Análisis de la varianza ANOVA.

Para el análisis de la Varianza se utiliza la siguiente expresión matemática, que representa a la variabilidad total de los datos en sus partes componentes:

(Ecuación 4-1)

$$SS_{total}A = SS_{efectos} + SS_{error}$$

Dónde:

SS_{total} = Suma total de cuadrados

$SS_{efectos}$ = Suma de cuadrados debida a los tratamientos

SS_{error} = Suma de cuadrados debida al error

Para el análisis de la varianza de un diseño factorial

(Ecuación 4-2)

$$SStotal = \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2}\sum_{k=1}^{r} Y_{ijk}^2 - \frac{Y^2}{Nr}$$

Dónde:

N = Número de pruebas experimentales

r = Número de réplicas en el diseño

Osea, SS_{total} es igual a la suma de cada una de las respuestas elevadas al cuadrado, menos la suma de todas respuestas elevada al cuadrado dividida por el número total de experimentos por el número de réplicas efectuadas.

La suma de cuadrados de los efectos e interacciones se da por la siguiente relación:

$$\left(\frac{\sum_{i=1}^{N} X_{ij\,Y_j}}{Nr}\right)^2$$

A través del cálculo del efecto puede determinarse si la variable X1 tiene incidencia importante en el proceso. La manera precisa y estadística de medir la importancia de esta variable es por el teorema de Cochran, que se resumen en la siguiente expresión:

(Ecuación 4-3)

$$F_o = \frac{MS\ Efectos}{MsError}$$

Dónde:

MS Efectos = SSEfectos/glT

MS Error = SSError/glE

glT = Grados de libertad de los efectos e interacciones. Igual a 1 en los diseños factoriales a dos niveles (2-1 = 1).

glE = Grados de libertad de la suma de cuadrados del error igual a :

$$\sum_{i=1}^{Nr} Nrj - 1$$

Esto es, la sumatoria del número de réplicas menos 1. La

Tabla 4.9, muestra el análisis de error para los factores del diseño experimental formulado.

ANOVA; Var, CIC; R-sqr= 0.90818; Adj: 0.69394 ; 2** (3-0) desing: MS Residual

= 155.2173 DV: CIC

Tabla 4.9: Análisis de error para la Capacidad de Intercambio Catiónico.

Factor	SS	df	MS	Fo	p
(1) TEMPACTI	954.845	1	954.845	6.151667	0.08925
(2) CONCESOL	524.556	1	524.556	3.379495	0.163307
(3) TIEMPACT	861.955	1	861.955	5.553217	0.099713
1 by 2	1418.314	1	1418.314	9.137602	0.056631
1 by 3	187.211	1	187.211	1.206124	0.352342
2 by 3	61.383	1	61.383	0.395466	0.574063
1*2*3	597.542	1	597.542	3.849716	0.14456
Error	465.652	3	155.217		
Total SS	5071.459	10			

Fo muestra las variables que tienen mayor importancia. (TEMPERATURA, TIEMPO, TEMP-CONC)

Fuente: Programa STATISTICA

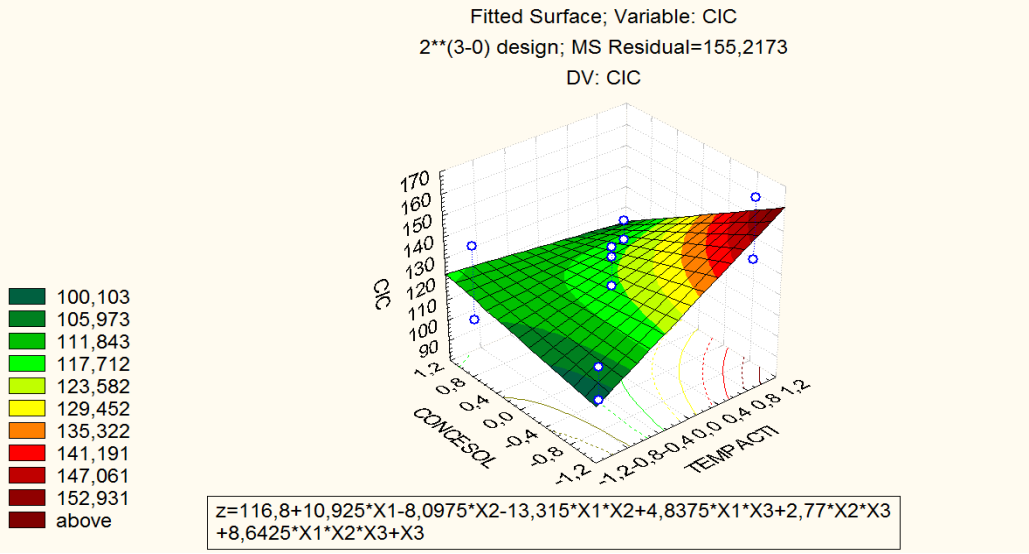
Para un nivel de significación de α = 0.10; glT = 1; gle = 3 se tiene F (0.10; 1; 3) = 5.54. La condición de Fo > F (α; glt; gle) se cumple para X1, X3 y la interacción X1X2 las cuales tienen incidencia significativa en el proceso. Por consiguiente, el modelo matemático será:

$$\hat{Y} = 116.8+10.925*X1-8.0975*X2-13.315*X1X2+$$

$$4.8375*X1X3+2.77*X2X3+8.6425*X1X2X3+X3$$

4.4.3. Diagrama de superficie y diagrama de Pareto.

La **Grafica 4.11** y la **Grafica 4.12**, muestran el diagrama de superficie y de Pareto para la capacidad de intercambio catiónico (CIC).

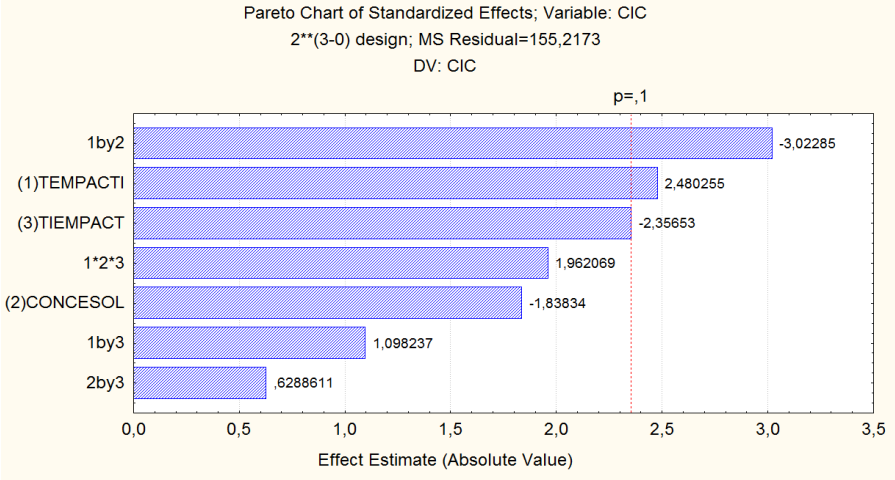


Grafica 4.11: Diagrama de superficie para la CIC.

Muestra la interacción entre temperatura y concentración.

Fuente: Programa STATISTICA

El diagrama de Pareto, muestra con claridad una fuerte incidencia de la variable temperatura y de las interacciones temperatura-tiempo y temperatura-concentración solución activante-tiempo.



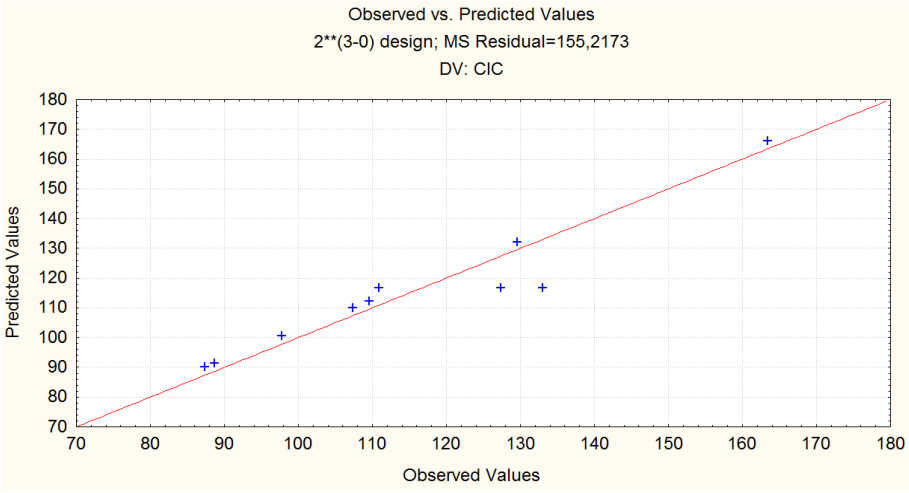
Grafica 4.12: Diagrama de pareto para la resistencia a la CIC.

Se muestra con claridad una fuerte incidencia de la variable temperatura y de las interacciones temperatura-tiempo y temperatura-concentración solución activante-tiempo.

Fuente: Programa STATISTICA

4.4.4. Diagrama valores estimados vs valores obtenidos.

En la **Grafica 4.13**, se presenta el ajuste de los valores observados con los estimados para la capacidad de intercambio catiónico.



Grafica 4.13: Valores observados vs valores estimados para la CIC.

Fuente: Programa STATISTICA

En esta gráfica de valores observados vs estimados, se observa que describen una recta y un ajuste perfecto, confirmando el coeficiente de correlación $R^2 = 0.90818$.

4.4.5. Análisis de residuos para la CIC.

Para el análisis de residuos se utiliza las siguientes expresiones matemáticas:

(Ecuación 4-4)

$$SSMR = \sum_{i=1}^{N} \frac{(Y - \hat{Y})^2}{Nr - l}$$

Dónde:

$\hat{Y}$ = Y estimado o respuesta según modelo

$Yr\ Yr$ = Y observado o respuesta experimental

Nr = Número total de experimentos

l = Número de parámetros del modelo matemático

$Nr\text{-}l$ = Grados de libertad del residuo = glR

$$Fo = \frac{\text{SSMR}}{MSerror}$$

El análisis de residuos, permite evaluar cuan distanciados se encuentran los valores estimados por el modelo matemático en relación a los valores experimentales. La **Tabla 4.10**, muestra la diferencia entre los valores experimentales y estimados para la CIC.

Tabla 4.10: Diferencia entre valores experimentales y estimados para la CIC

Nro	X1	X2	X3	Yr	$\hat{Y}$	R=(Yr – $\hat{Y}$)
1	-1	-1	-1	107.39	110.00	-2.61
2	.+1	-1	-1	163.48	166.09	-2.61
3	-1	.+1	-1	129.57	132.18	-2.61
4	.+1	.+1	-1	97.83	100.44	-2.61
5	-1	-1	.+1	***88.70***	91.31	-2.61
6	.+1	-1	.+1	129.57	132.18	-2.61
7	-1	.+1	.+1	87.39	90.00	-2.61
8	.+1	.+1	.+1	109.57	112.18	-2.61
9	0	0	0	127.39	116.80	10.59
10	0	0	0	110.87	116.80	-5.93
11	0	0	0	133.04	116.80	16.21

Fuente: Elaboración propia.

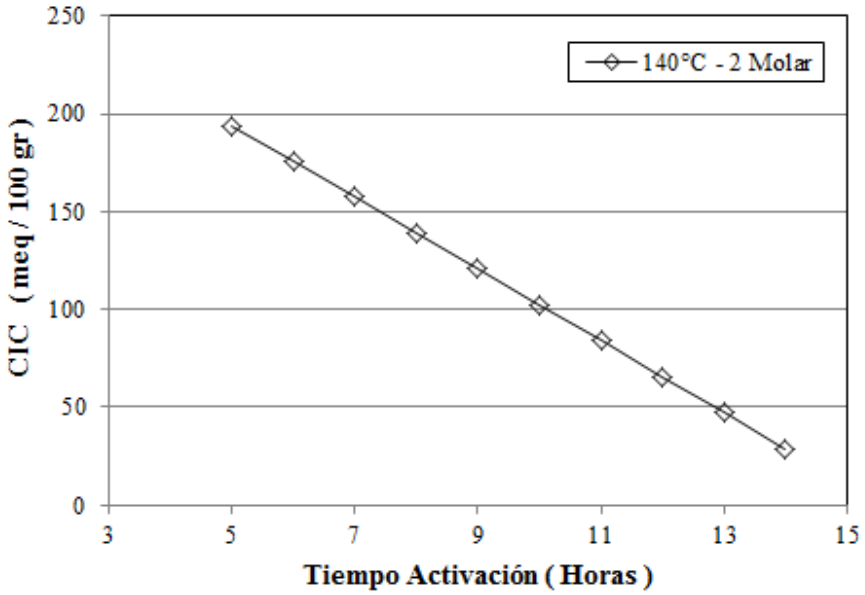
SSMR = 464.5739 / 8 = 58.0717

Se determina si el modelo matemático hallado representa adecuadamente a los datos experimentales realizando el cálculo de F y Fo. Fo = 58.0717/155.217 = 0.3741. El modelo es adecuado si se cumple que Fo < F (α; glr; gle) ó F (0.10; 8; 3) = 5.25.

El modelo se ajusta adecuadamente a los datos experimentales, entonces el modelo decodificado queda de la siguiente manera:

> ***CIC (meq/100gr)*** *= -1957.19 + 19.24 (Temperatura Activación) + 929.70 (Solucion Activante) + 206.15 (Tiempo Activación) – 8.25 (Temperatura Activación)*(Solución Activante) - 1.92 (Temperatura Activación)*(Tiempo Activación) - 98.25 (Solución Activante)*(Tiempo Activación) + 0.86 (Temperatura Activación)*(Solución Activante)*(Tiempo Activación)*

Con la expresión matemática es posible estimar la capacidad de intercambio catiónico en función del tiempo de activación. La **Grafica 4.14**, presenta la capacidad de intercambio catiónico estimadas con el modelo matemático experimental obtenido con el programa STATISTICA.

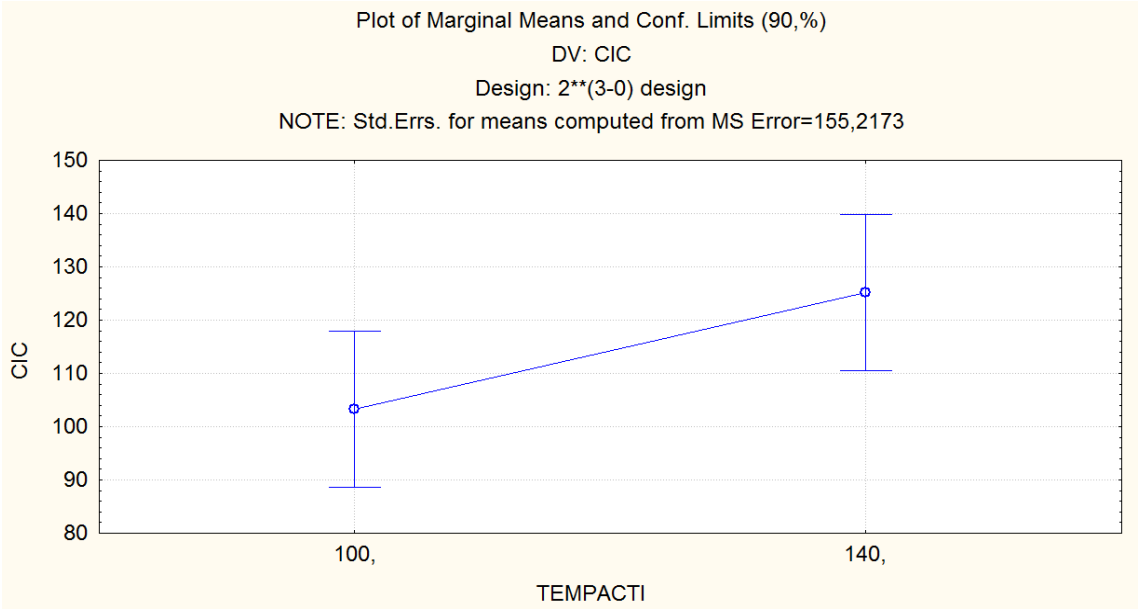


Grafica 4.14: Capacidad de Intercambio Catiónico como función del Tiempo de Activación para una Temperatura de activación de 140°C- Solución activante 2M.

Fuente: Programa STATISTICA

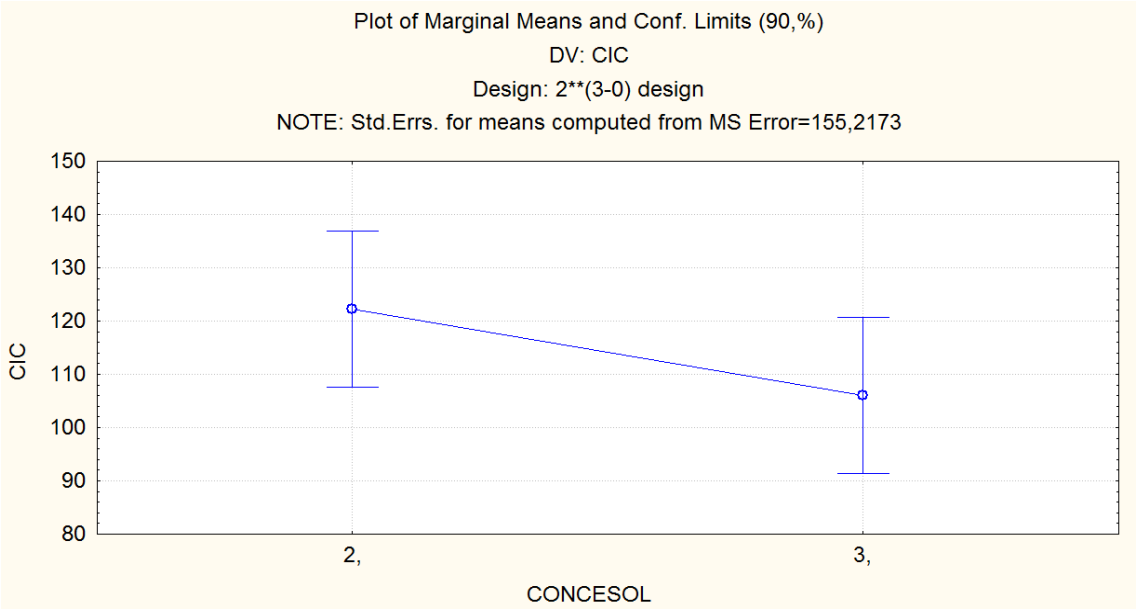
4.4.6. Efecto individual de las variables.

La **Grafica 4.15, Grafica 4.16 y** la **Grafica 4.17** , muestran el efecto promedio individual para las variables estudiadas sobre la capacidad de intercambio catiónico.



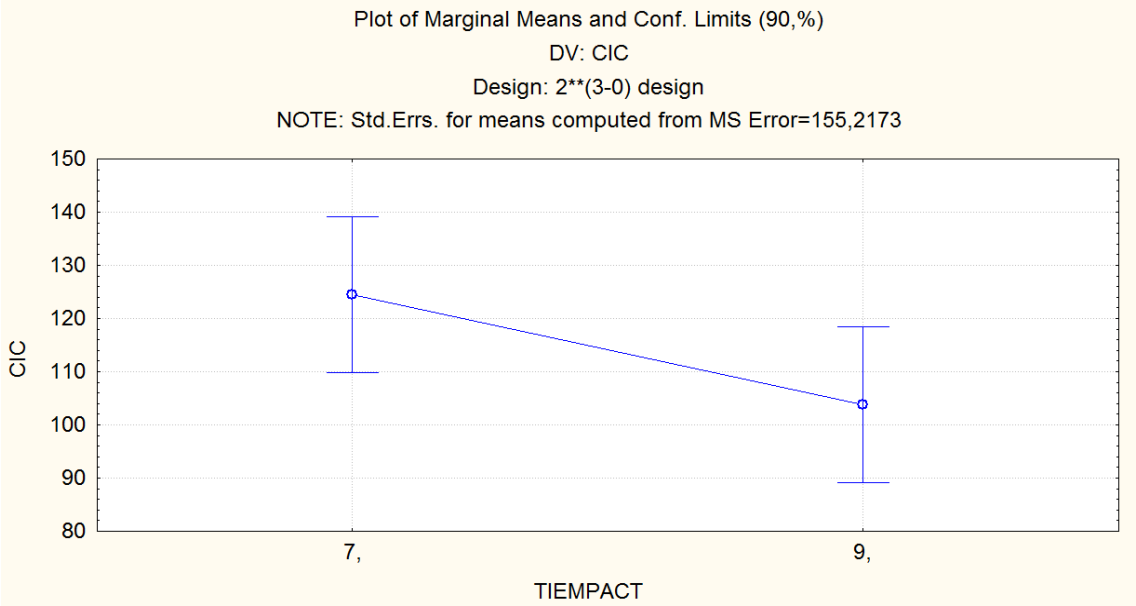
Grafica 4.15: Efecto de la Temperatura sobre la capacidad de intercambio catiónico

Fuente: Programa STATISTICA



Grafica 4.16: Efecto de la Concentración de la Solución Activante sobre la capacidad de intercambio Catiónico

Fuente: Programa STATISTICA

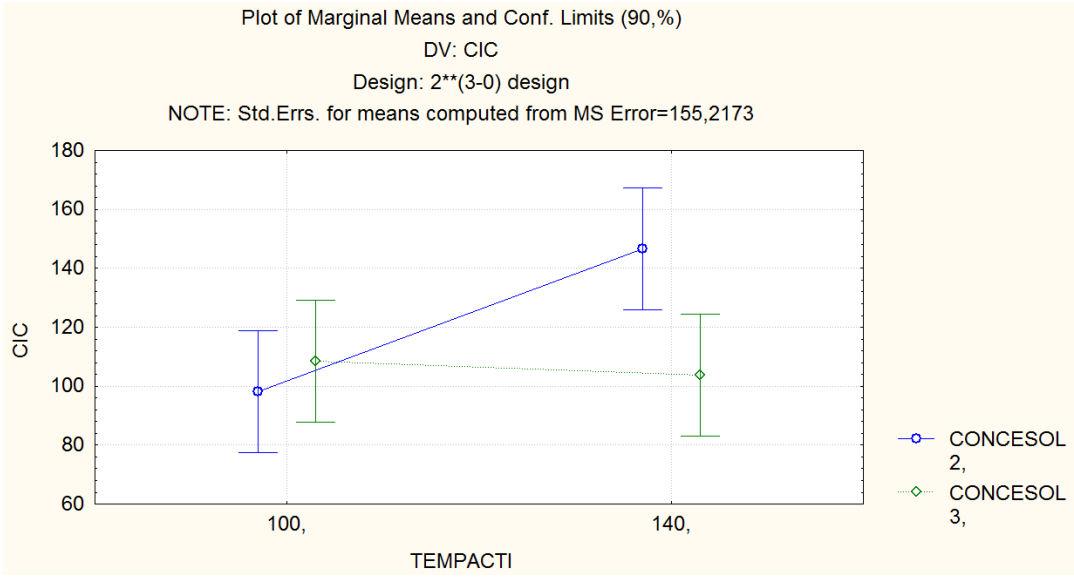


Grafica 4.17: Efecto del tiempo sobre la capacidad de intercambio catiónico

Fuente: Programa STATISTICA

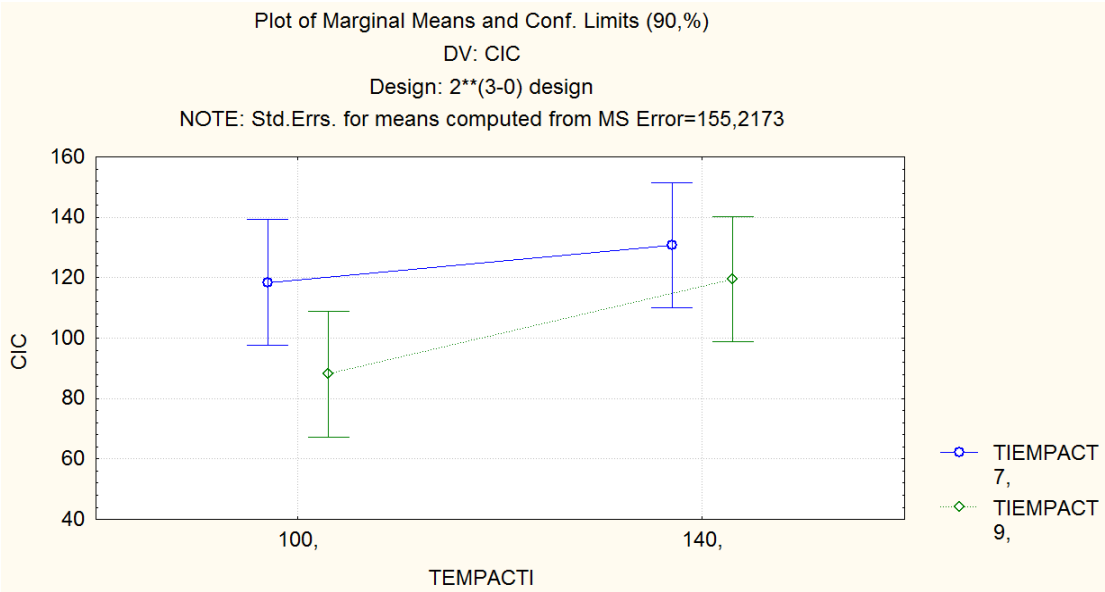
4.4.7. Efecto de las interacciones entre dos variables.

La **Grafica 4.18**, **Grafica 4.19** y la **Grafica 4.20**, muestran el efecto promedio de las interacciones entre las variables estudiadas sobre la capacidad de intercambio catiónico.



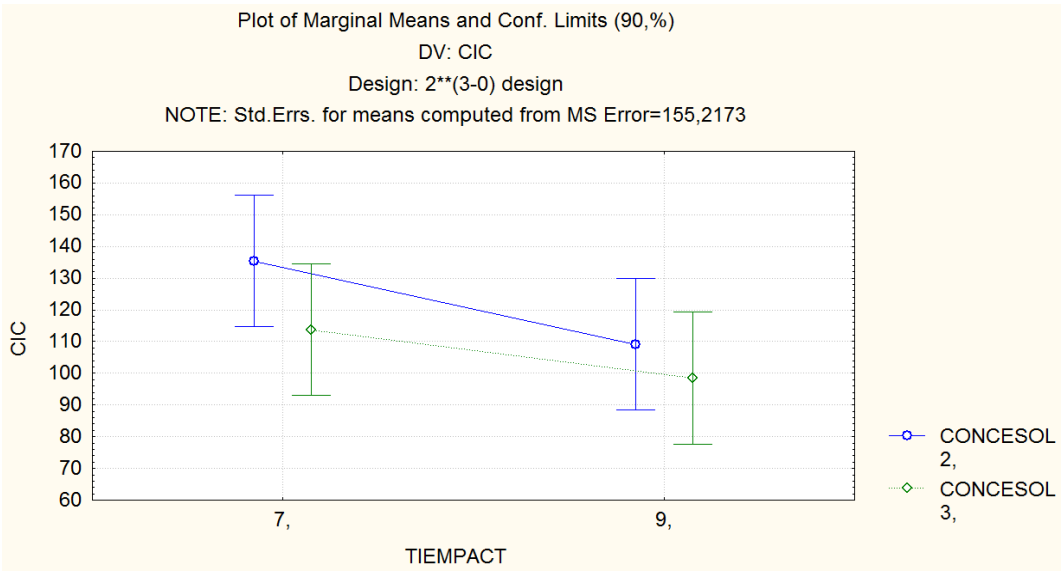
Grafica 4.18: Efecto de la interacción entre la temperatura y la concentración de la Solución Activante sobre la Capacidad de Intercambio Catiónico

Fuente: Programa STATISTICA



Grafica 4.19: Efecto de la interacción entre la temperatura y el tiempo de Activación sobre la Capacidad de Intercambio Catiónico.

Fuente: Programa STATISTICA

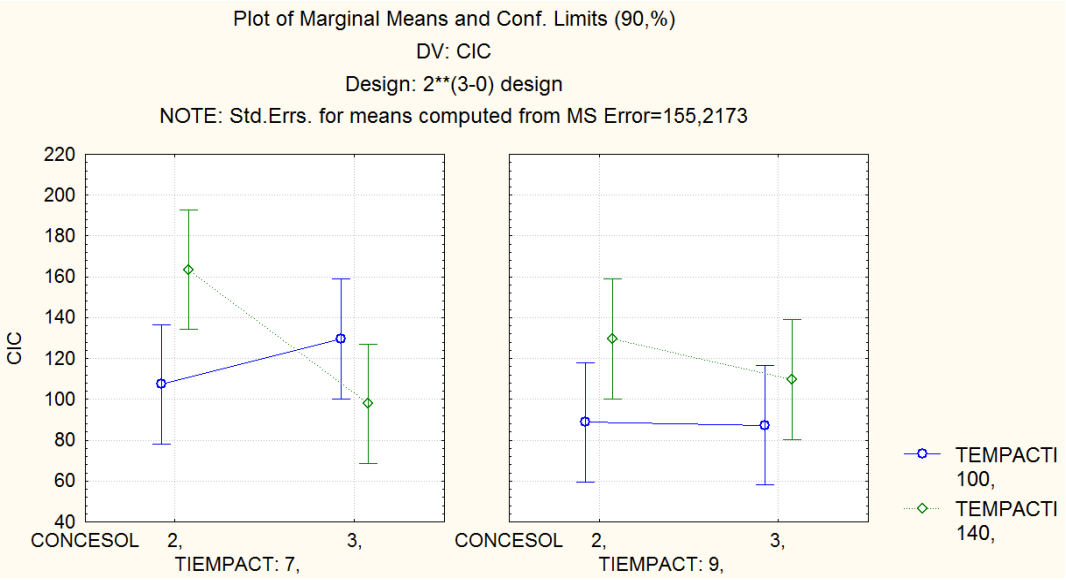


Grafica 4.20: Efecto de la interacción entre el Tiempo de Activación y Concentración de la Solución Activante sobre la capacidad de intercambio catiónico

Fuente: Programa STATISTICA

4.4.8. Efecto de las interacciones entre tres variables.

La **Grafica 4.21**, muestra el efecto promedio de las interacciones entre las tres variables estudiadas sobre la capacidad de intercambio catiónico.

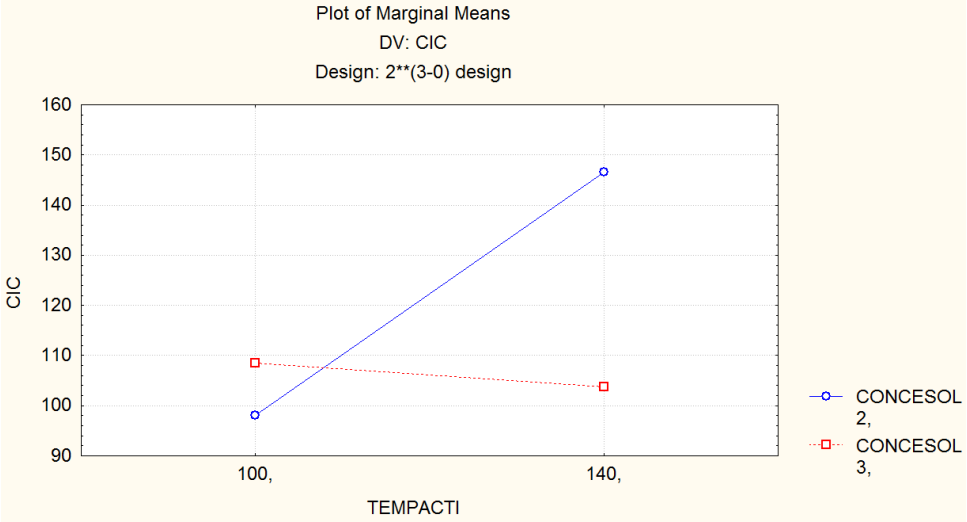


Grafica 4.21: Efecto de la interacción entre la Temperatura, Tiempo de Activación, y la Solución Activante sobre la capacidad de intercambio catiónico.

Fuente: Programa STATISTICA

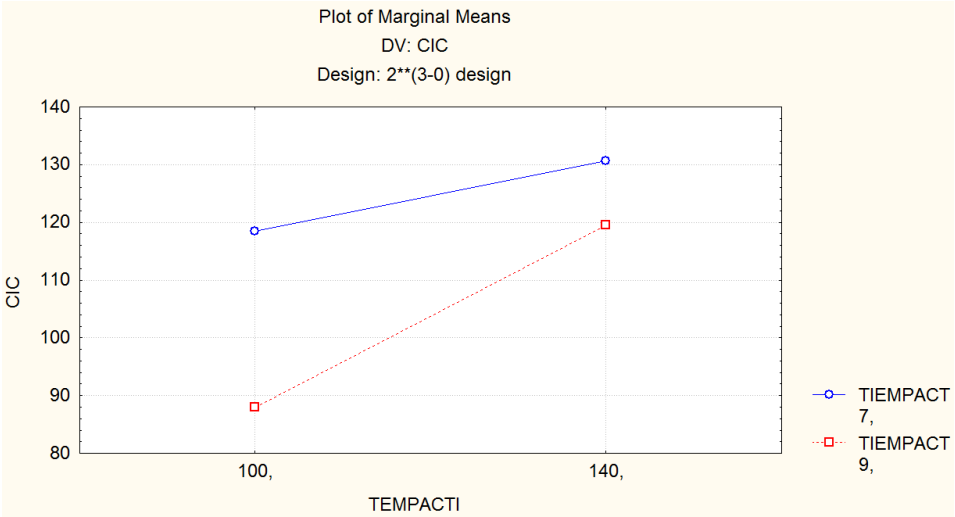
4.4.9. Grado de interacción.

La **Grafica 4.22**, **Grafica 4.23** y la **Grafica 4.24**, muestran el efecto promedio de las interacciones entre las tres variables estudiadas sobre la capacidad de intercambio catiónico.



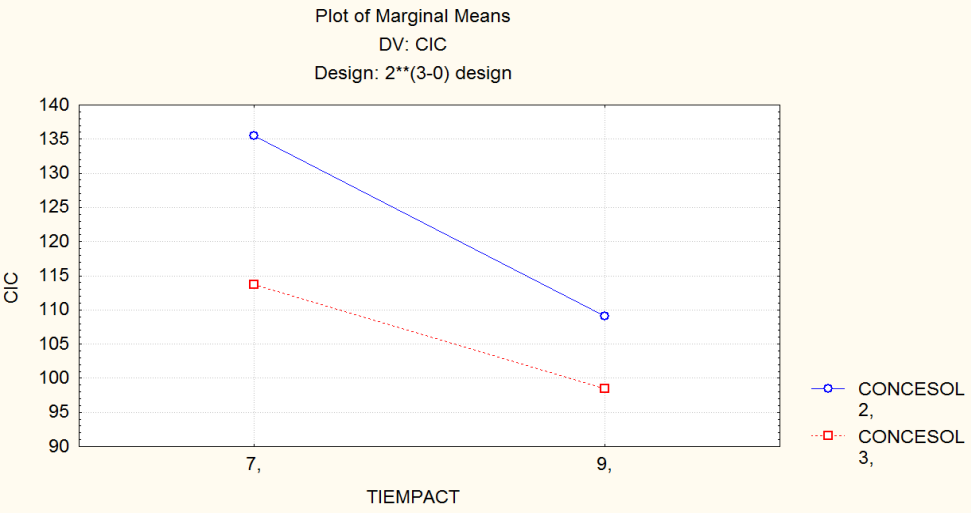
Grafica 4.22: Efecto de la interacción entre la Temperatura y la concentración de la Solución Activante sobre la Capacidad de Intercambio Catiónico.

Fuente: Programa STATISTICA



Grafica 4.23: Efecto de la Interacción entre la Temperatura y el Tiempo de Activación sobre la capacidad de Intercambio Catiónico.

Fuente: Programa STATISTICA

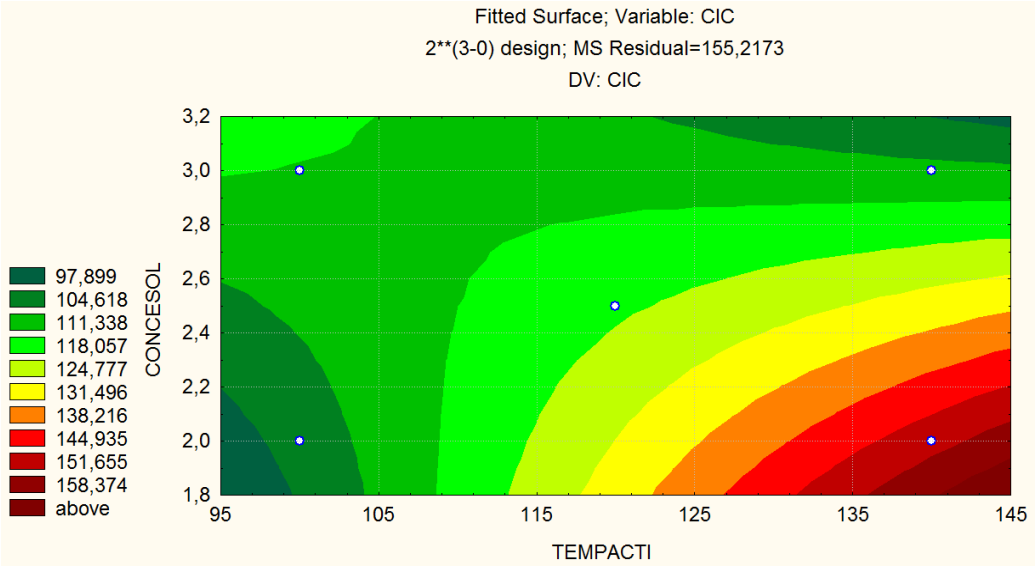


Grafica 4.24: Efecto de la interacción entre el Tiempo de Activación y la concentración de la solución activante sobre la Capacidad de Intercambio Catiónico.

Fuente: Programa STATISTICA

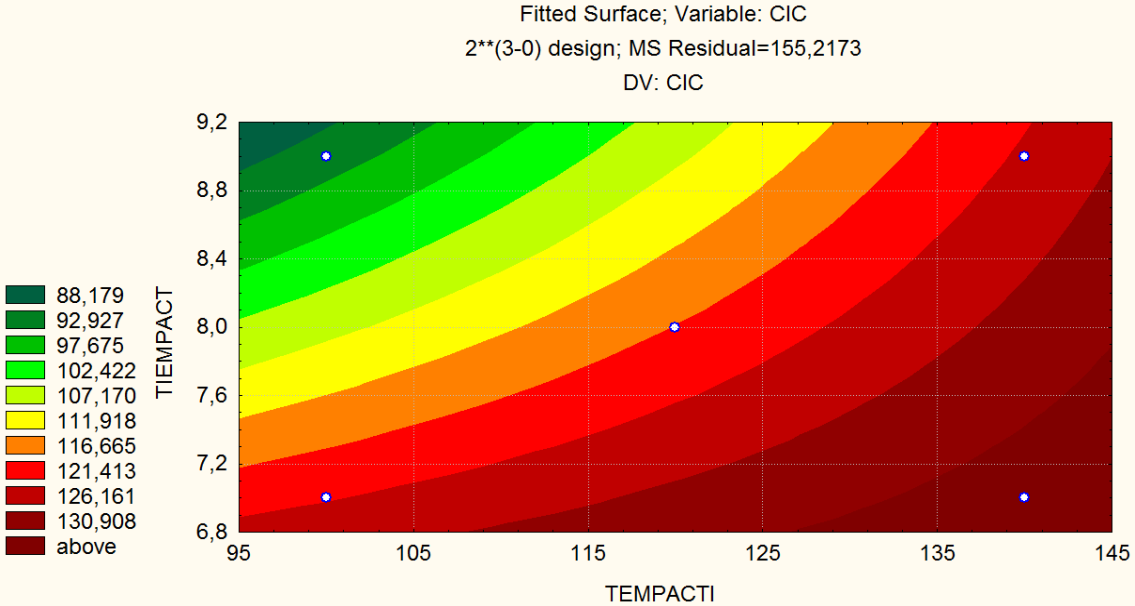
4.4.10. Diagramas de contorno.

La **Grafica 4.25** y la **Grafica 4.26**, muestran los diagramas de contorno de máxima respuesta para la capacidad de intercambio catiónico.



Grafica 4.25: Diagrama de contorno entre la concentración de la Solución Activante y la Temperatura de Activación sobre la Capacidad de Intercambio Catiónico

Fuente: Programa STATISTICA



Grafica 4.26: Diagrama de contorno entre el Tiempo y la Temperatura de Activación sobre la Capacidad de Intercambio Catiónico.

Fuente: Programa STATISTICA

4.5. Análisis de capacidad de intercambio catiónico (CIC).

El resultado de la pureza de nuestro material zeolítico obtenido (NaP) se evaluó mediante la comparación de valores de la CIC, con el de la zeolita comercial de referencia (NaP1, suministrada por I.Q.E. S.A. y que se le denominó NaP1-IQE). Estos datos fueron tomados de los estudios de la autora Moreno N., 2002 [2]. El resultado de la CIC para la zeolita comercial (NaP1-IQE) fue 5.0 meq/g ó 500 meq/100 g.

La **Tabla 4.11**, muestra los valores de CIC y porcentaje de zeolita a partir de la comparación con una zeolita sintética comercial.

De acuerdo a los resultados experimentales obtenidos, se puede determinar que la CIC obtenida para nuestro producto zeolítico (NaP) sintetizado a escala laboratorio fue de 163.48 meq/100g con una pureza en zeolita NaP1 del 32.7%.

Tabla 4.11: Capacidad de Intercambio Catiónico – Productos de Conversión Hidrotermal.

Muestra	Temperatura (°C)	Solución Activante (M)	Tiempo (Horas)	CIC (meq/100g)	Zeolita (%)
Ladrillo Molido				2.1	0.4
1	100	2	7	107.39	21.5
2	***140***	***2***	***7***	***163.48***	***32.7***
3	100	3	7	129.57	25.9
4	140	3	7	97.83	19.6
5	100	2	9	88.7	17.7
6	140	2	9	129.57	25.9
7	100	3	9	87.39	17.5
8	140	3	9	109.57	21.9
9	120	2.5	8	127.39	25.5
10	120	2.5	8	110.87	22.2
11	120	2.5	8	133.04	26.6
NaP1-IQE Comercial				*500*	*100*

Muestra los porcentajes de las Zeolitas sintetizadas con relación a una Zeolita comercial

Fuente: Elaboración propia.

4.6. Adsorción de Cationes Pb^{+2}.

4.6.1. Rendimiento de Adsorción de Pb^{+2}.

4.6.1.1. Efecto del tiempo de contacto.

Las pruebas se realizaron sobre el producto zeolítico obtenido del tratamiento hidrotermal del ladrillo molido a la condición de prueba 140°C/2M/7horas. Se utilizaron recipientes puestos en agitación conteniendo 1 g de zeolita y 150 ml de solución. La solución conteniendo cationes Pb^{+2} se preparó a partir de Pb(C2H3O2)2. La cantidad de catión removido por la zeolita se calculó considerando la diferencia existente entre la cantidad de catión en la solución inicial y final. La **Tabla 4.12**, muestra los resultados de la prueba de remoción de Pb^{+2} en función del tiempo

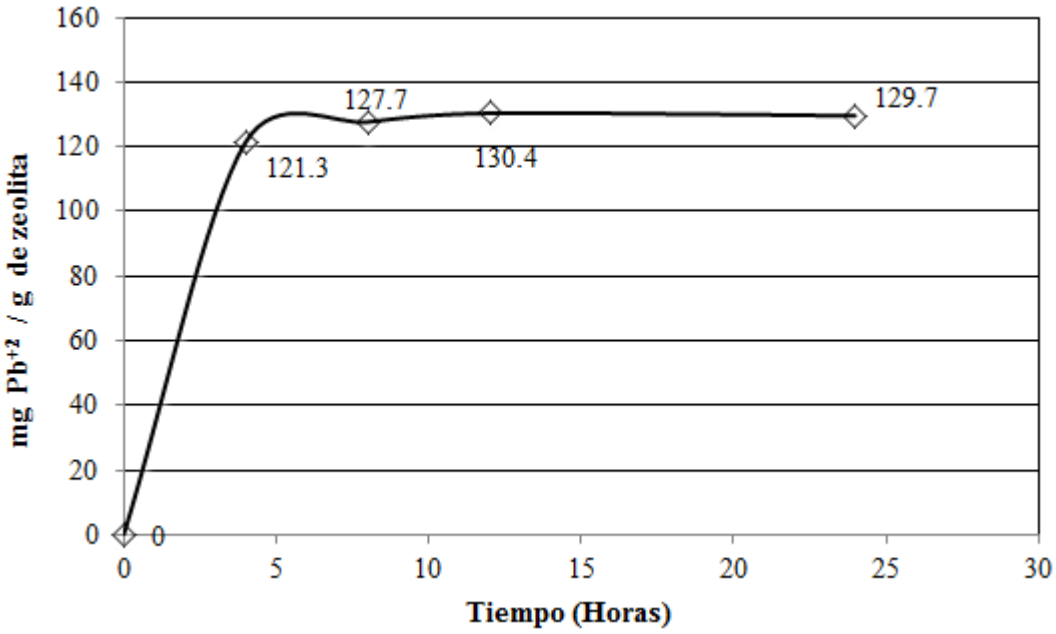
Tabla 4.12: Remoción de cationes Pb+2 con Zeolita NaP1.

Tiempo (h)	Conc.Inicial (mg/L)	Conc.Final (mg/L)	Pb+2 Inicial (mg)	Pb+2 Final (mg)	Pb+2 Removido (mg)	Pb+2 Retenido (mg/g)	Pb+2 Removido (%)
Alimen.	1090						
4		421.6	163.5	42.2	121.3	121.3	74.2
8		357.8	163.5	35.8	127.7	127.7	78.1
12		330.8	163.5	33.1	130.4	130.4	79.8
24		338.4	163.5	33.8	129.7	129.7	79.3

Muestra el Porcentajes de Pb+2 retenidos por la Zeolita sintetizada a tiempo variable, se observa a un tiempo de 8, 12 , 24 horas el porcentaje tiende a ser constante

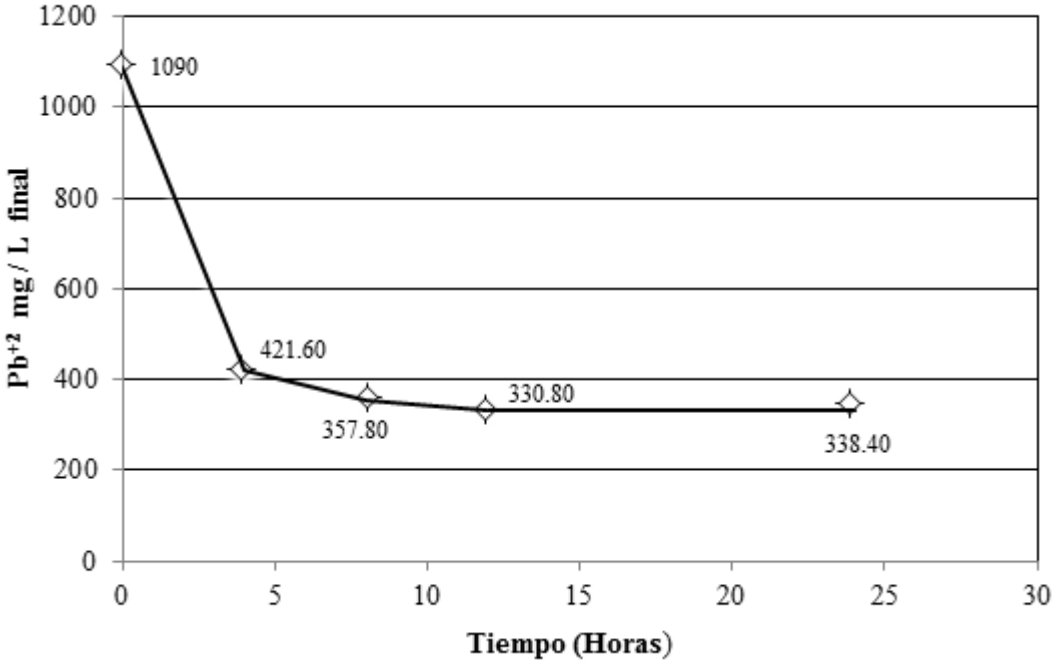
Fuente: Elaboración propia.

La **Grafica 4.27** y la **Grafica 4.28**, ilustran la remoción del catión y la concentración final de Pb+2 al transcurrir el tiempo de contacto entre la solución y el material zeolítico NaP.



Grafica 4.27: Remoción de Pb+2 (mg por g de material zeolítico) en función del tiempo de contacto. Se observa a un tiempo de 8, 12, 24 horas el porcentaje tiende a ser constante

Fuente: Elaboración propia.



Grafica 4.28: Concentración final de pb^{+2} en función del tiempo de contacto.
Se Observa que la concentración disminuye rápidamente (4 horas aprox.)
Fuente: Elaboración propia.

De la **Grafica 4.27**, se puede apreciar claramente que después de 8 horas, para estas condiciones de ensayo; la cantidad (mg de Pb+2 por gramo de zeolita) de los cationes intercambiados prácticamente permanecen constantes.

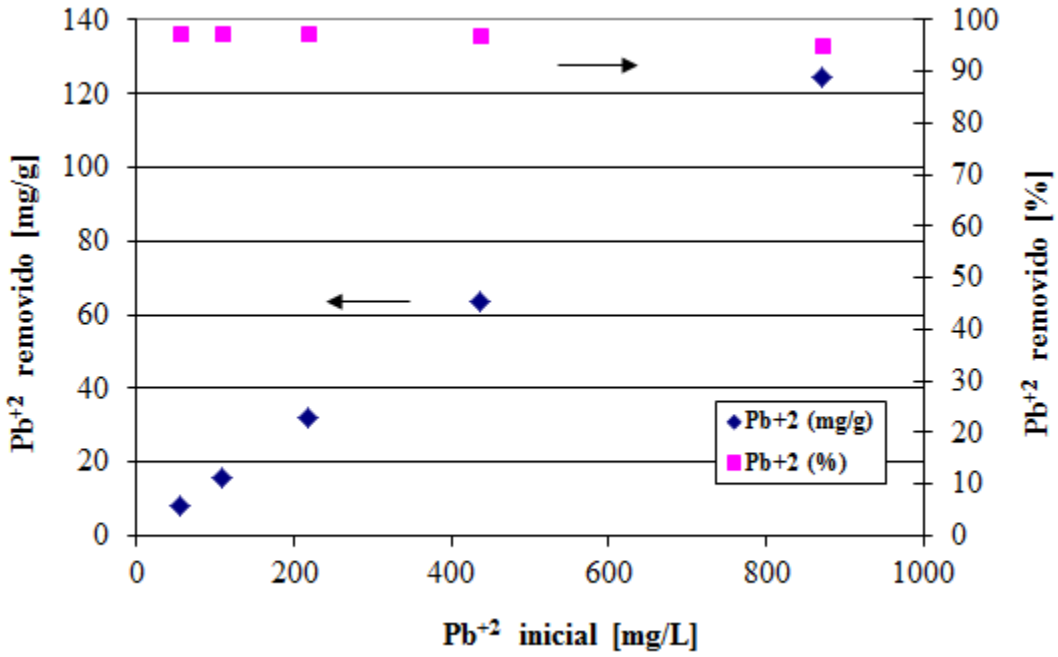
4.7. Remoción a concentración variable

La **Tabla 4.13** y la **Grafica 4.29**, muestran la remoción de Pb+2 a diferentes concentraciones y para un tiempo de contacto de 8 horas.

Tabla 4.13: Remoción de catión Pb^{+2} a diferentes concentraciones.

Prueba	Conc.Inicial (mg/L)	Análisis (mg/L)	Pb^{+2} Inicial (mg)	Pb^{+2} Final (mg)	Pb^{+2} Removido (mg)	Pb^{+2} Retenido (mg/g)	Pb^{+2} Removido (%)
Alimen.	1090						
1	872	42.4	130.8	6.36	124.44	124.44	95.14
2	436	12.32	65.4	1.85	63.55	63.55	97.17
3	217.97	5.94	32.7	0.89	31.81	31.81	97.27
4	109	2.94	16.35	0.44	15.91	15.91	97.3
5	54.5	1.41	8.18	0.21	7.96	7.96	97.41

Fuente: Elaboración propia.



Grafica 4.29: Remoción de Pb^{+2} (mg por g de material zeolítico) a concentración variable.

Fuente: Elaboración propia.

4.8. Isotermas de adsorción de Freundlich y Langmuir.

Los datos experimentales fueron correlacionados usando los modelos de adsorción propuestos por Freundlich y Lagmuir.

Isoterma de adsorción de Freundilch:

(Ecuación 4-5)

$$X = kCf1/n$$

Dónde:

X = Cantidad de catión intercambiado por unidad de masa de zeolita (mg/g);

Cf = Concentración del catión en solución al equilibrio (mg/l);

k = Constante de la isoterma de Freundlich;

n = Constante de la isoterma de Freundlich.

Isoterma di adsorción de Langmuir:

(Ecuación 4-6)

$$X = XmbCf / (1+bCf)$$

Dónde:

X = Cantidad de catión intercambiado por unidad de masa de zeolita (mg/g);

Xm = Cantidad máxima de catión intercambiado por unidad de masa de zeolita (mg/g);

Cf = Concentración del catión en solución al equilibrio (mg/l);

b = Constante de la isoterma de Langmuir ligada a la energía de adsorción.

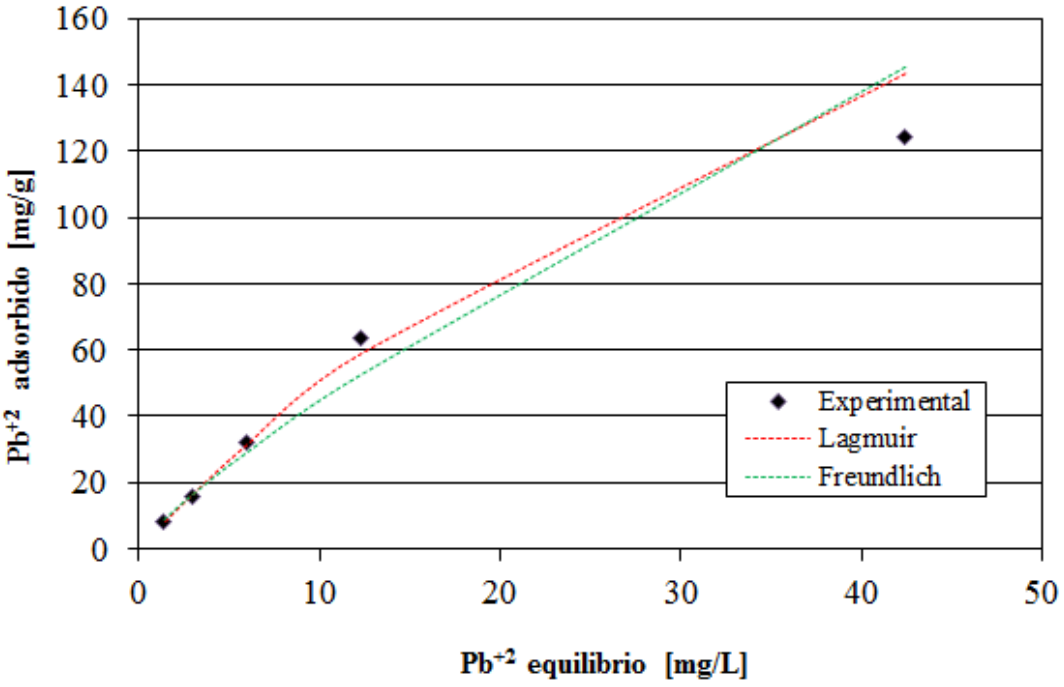
La **Tabla 4.14**, muestra los valores de las constantes relativas a las isotermas de Freundilch y de Langmuir con sus correspondientes coeficientes de correlación (R) relativos a los valores experimentales al equilibrio.

Tabla 4.14: Valores de constantes de las isotermas de Freundlich .

Catión	Freundlich			Langmuir		
	k	n	R	b	Xm	R
Pb^{+2}	6.6884	1.2169	0.981	0.0166	346.525	0.984

Fuente: Elaboración propia.

La **Grafica 4.30**, muestra las isotermas de adsorción y la cantidad de Pb^{+2} adsorbido por la zeolita expresado en mg/g de zeolita en función del contenido del mismo en la solución al equilibrio, para pruebas con zeolita sintética NaP.



Grafica 4.30: Isotermas de adsorción, Prueba con Pb^{+2}.

Fuente: Elaboración propia.

La **Tabla 4.15** y la **Tabla 4.16**. Presentan los cálculos realizados para la determinación del coeficiente de correlación

Tabla 4.15: Coeficiente de correlación entre los valores experimentales y la Isoterma de Freundlich.

Prueba	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	42.40	124.44	145.41	-20.97	439.55	75.71	5731.30	96.67	9345.23
2	12.32	63.55	52.66	10.89	118.55	14.82	219.55	3.93	15.44
3	5.94	31.81	28.92	2.89	8.36	-16.93	286.48	-19.82	392.70
4	2.94	15.91	16.22	-0.32	0.10	-32.83	1077.53	-32.51	1056.89
5	1.41	7.96	8.87	-0.91	0.82	-40.77	1662.29	-39.86	1589.16
J		48.7300			567.3803		8977.1500		12399.4300

Fuente: Elaboración propia.

Coeficiente de Correlación $= \sqrt{12399.43/(567.3803 + 12399.43)} = 0.9778$

Tabla 4.16: Coeficiente de correlación entre los valores experimentales y la Isoterma de Langmuir.

Prueba	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	42.40	124.44	143.40	-18.96	359.44	75,71	5731,30	94,66	8961,29
2	12.32	63.55	58.98	4.57	20.88	14,82	219,55	10,25	105,03
3	5.94	31.81	31.19	0.62	0.39	-16,93	286,48	-17,55	307,91
4	2.94	15.91	16.17	-0.26	0.07	-32,83	1077,53	-32,56	1060,38
5	1.41	7.96	7.95	0.01	0.00	-40,77	1662,29	-40,79	1663,51
		48.7800			380.7680		8977.1500		12098.1200

Fuente: Elaboración propia.

Coeficiente de Correlación $= \sqrt{12098.12/(380.7680 + 12098.12)} = 0.9846$

Dónde:

A = Concentración final

B = Pb+2 removido experimental

C = Pb+2 removido estimado

D = (Pb+2 removido experimental - Pb+2 removido estimado)

E = (Pb+2 removido experimental - Pb+2 removido estimado)2

F = (Pb+2 removido experimental) – 48.73

G = (Pb+2 removido experimental – 48.73)2

H = (Pb+2 removido estimado) – 48.73

I = (Pb+2 removido estimado – 48.73)2

4.9. Interpretación de resultados

4.9.1. Caracterización física del ladrillo molido.

- Las densidades aparente y real determinadas para el ladrillo molido en su estado natural son de 3.14 g/cm^3 y la aparente es de 2.56 g/cm^3. Para el producto zeolítico conseguido a condiciones de prueba 140°C/2M/7horas las mismas fueron de 2.97 y 2.27 g/cm^3 respectivamente. Es notorio que el ladrillo en su estado natural es más denso que el producto zeolítico.

4.9.2. Análisis Granulométrico.

- El proceso de conversión hidrotermal se realizó utilizando un material con granulometría fina. Para el presente trabajo se tiene un 54.42% de material pasante y que está constituido por partículas de ladrillo molido con dimensiones menores a 150 μm. (Figura Nro. 4.1 y Tabla Nro. 4.1).

4.9.3. Análisis Morfológico.

- Presenta partículas de ladrillo de diferente tamaño. (Micrografía Nro. 1).

4.9.4. Caracterización química.

- El ladrillo molido presenta altos contenidos en SiO2 y Al2O3. La relación SiO2/Al2O3 = 2.57. Esta relación asegura conseguir un alto rendimiento de síntesis debido a la presencia de altos contenidos de fases solubles de Si y Al. (Tabla Nro.4.2).

4.9.5. Proporción de pérdida de peso.

- La pérdida en peso del material sólido antes y después de la conversión hidrotermal, expresada como la relación Pf/Pi; viene a ser un índice de disolución de las fases de Si y Al. Para un tratamiento de conversión hidrotermal a las condiciones 140°C/2M/7horas se consigue una relación Pf/Pi igual a 0.859 y una capacidad de intercambio catiónico (CIC) de 163.48 meq/100g. (Figuras Nros. 4.2 y 4.3).

4.9.6. Efecto de la temperatura sobre la CIC.

- ***Pruebas con una solución activante de 2M y un tiempo de 7 horas:***

Se observa un incremento en la CIC de 56.10 meq/100g de 107.40 meq/100g a 163.50 meq/100g para temperaturas de tratamiento de 100°C a 140ºC. (Tabla Nro. 4.3 y Figura Nro. 4.4).

- ***Pruebas con una solución activante de 2M y un tiempo de 9 horas:***

La CIC aumenta en 40.90 meq/100g. de 88.70 meq/100g hasta 129.60 meq/100g, para temperaturas de tratamiento de 100 a 140°C. (Tabla Nro. 4.3 y Figura Nro. 4.4).

Se hace evidente que utilizando una solución activante de NaOH 2M y a una temperatura de 140°C y con un tiempo prolongado de contacto entre la solución activante y el sólido; se mejora la capacidad de intercambio catiónico.

- ***Pruebas con una solución activante de 3M y un tiempo de 7 horas:***

Se aprecia una disminución en la CIC de 31.80 meq/100g desde 129.60 meq/100g hasta 97.80 meq/100g, para temperaturas de tratamiento de 100 a 140ºC. (Tabla Nro. 4.3 y Figura Nro. 4.5).

- ***Pruebas con una solución activante de 3M y un tiempo de 9 horas:***

Se observa un incremento en la CIC de 22.20 meq/100g. desde 87.40 meq/100g hasta 109.60 meq/100g, para temperaturas de tratamiento de 100 a 140ºC. (Tabla Nro. 4.3 y Figura Nro. 4.5).

Para una concentración de solución activante NaOH igual a 3M y trabajando a una temperatura de 140°C, por tiempos prolongados de contacto entre la solución activante y el sólido la capacidad de intercambio catiónico alcanza el máximo obtenible.

4.9.7. Efecto del tiempo de activación sobre la CIC.

- ***Pruebas con una solución activante de 2M y una temperatura de 100°C:***

Existe una disminución en la CIC de 18.70 meq/100g de 107.40 meq/100g, hasta 88.7 meq/100g, cuando se pasa de 7 a 9 horas. (Figura Nro. 4.6).

- ***Pruebas con una solución activante de 2M y una temperatura de 140°C:***

La CIC disminuye en 33.90 meq/100g de 163.50 meq/100g hasta 129.60 meq/100g, para un tiempo de tratamiento que va de 7 a 9 horas. (Figura Nro.4.7).

Con respecto al tiempo de activación, se puede concluir que utilizando una concentración baja de NaOH (2M) y a cualquier temperatura la capacidad de intercambio catiónico muestra tendencia a disminuir.

- ***Pruebas con una solución activante de 3M y una temperatura de 100°C:***

La CIC disminuye en 42.20 meq/100g desde 129.60 meq/100g hasta 87.40 meq/100g para un tiempo de tratamiento de 7 y 9 horas. (Figura Nro. 4.8).

- ***Pruebas con una concentración de 3M y una temperatura de 140°C:***

Se observa un incremento en la CIC en 11.80 meq/100g de 97.80 hasta 109.60 meq/100g, cuando se realizan tratamientos de 7 y 9 horas. (Figura Nro. 4.9).

Para este caso en particular, manteniendo altas concentraciones de NaOH en la solución activante, la CIC aumenta conforme se incremente la temperatura de tratamiento.

4.9.8. Efecto de la Concentración de la Solución Activante sobre la CIC

- La mayor CIC se obtiene cuando se emplea una concentración de la solución alcalina activante baja (2M). Se observa claramente que empleando concentraciones de 2M se alcanza el valor máximo de CIC (163.5 meq/100g; lo que representa un incremento de 161.40 meq/100g en la capacidad de intercambio catiónico del ladrillo molido en su estado natural (2.1 meq/100g). (Figura Nro. 4.10).

4.9.9. Análisis Morfológico por SEM

El análisis morfológico mediante SEM en la muestra tratada a 140ºC/2M/7 horas, muestra la formación de pseudoesferas que corresponden a la Zeolita sintética denominada sódica NaP. (Micrografía Nro. 2).

4.9.10. Diseño Experimental

4.9.10.1. Análisis de Varianza de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

- El análisis de la varianza, evidenció que las variables que influyen directamente en el proceso son la temperatura y tiempo de activación, además de la interacción entre la temperatura y la concentración de solución activante con una probabilidad del 90%. (Tabla Nro. 4.9). El modelo matemático que expresa el efecto de las variables y sus interacciones en el proceso, es el siguiente:
- ***CIC (meq/100gr)*** *= -1957.19 + 19.24 (Temperatura Activación) + 929.70 (Solucion Activante) + 206.15 (Tiempo Activación) – 8.25 (Temperatura Activación)*(Solución Activante) - 1.92 (Temperatura Activación)*(Tiempo Activación) - 98.25 (Solución Activante)*(Tiempo Activación) + 0.86 (Temperatura Activación)*(Solución Activante)*(Tiempo Activación)*
- El análisis individual de las variables estudiadas indican que la temperatura, influyen fuertemente sobre la capacidad de intercambio catiónico cuando alcanzan altas temperaturas. Tanto la concentración de las solución activante y el tiempo de activación, reflejan un efecto negativo cuando alcanzan sus valores altos. (Figuras Nros. 4.15, 4.16 y 4.17).

- El análisis de interacción entre la temperatura de activación y la concentración de la solución activante, evidencian que a altas temperaturas y concentraciones bajas la capacidad de intercambio catiónico aumenta. Por lo contrario, a temperaturas y tiempos de activación altos la CIC resulta dar valores altos. (Figura Nro. 4.18, 4.19 y 4.20).
- Es posible afirmar que el grado de interacción entre las variables temperatura y la concentración de la solución activante resulta influir fuertemente y de manera inversa. (Figura Nro. 4.22). Por el contrario, la interacción entre la temperatura y tiempo de activación incide positivamente sobre la capacidad de intercambio catiónico. Para el caso de la interacción entre el tiempo y la concentración de la solución activante, se puede considerar que hay una incidencia negativa. (Figuras Nros. 4.23 y 4.24).
- Los diagramas de contorno indican que las regiones de mejor rendimiento en cuanto a la capacidad de intercambio catiónico se refiere. Así, a altas temperaturas de tratamiento y bajas concentraciones de NaOH en las soluciones activantes, se obtienen altas respuestas en la CIC. (Figura Nro. 4.25). Por otro lado, es posible obtener altas respuestas de capacidad de intercambio catiónico en la franja de bajos a altos tiempos de activación. (Figura Nro. 4.26).

4.10. Análisis de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

- La determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC), puso en evidencia que para el valor más alto de CIC conseguido a 140°C/2M/7horas y que corresponde a una zeolita sintética sódica NaP con un contenido de 32.7% de cristales zeolíticos. Cabe indicar que los valores inferiores obtenidos a otras condiciones de prueba, son el reflejo de materiales zeolíticos con bajos contenidos de cristalización en NaP o formación de cristales zeolíticos de diferente clase. (Tabla Nro. 4.11).

4.11. Rendimiento de Adsorción de Cationes Pb^{+2}.

4.11.1. Efecto del tiempo de contacto

- Empleando el producto zeolítico obtenido a 140°C/2M/7horas, se tiene que después de 8 horas de contacto entre la zeolita y la solución conteniendo cationes Pb+2, se llega a una adsorción del orden de 84.7 mg/g de zeolita sintética. (Tabla Nro. 4.12 y Figuras Nros. 4.27 y 4.28).

4.11.2. Remoción a Concentración Variable

- Las relaciones de equilibrio de intercambio catiónico son bien descritas por las isotermas de Freundlich y Langmuir (Tabla Nro. 4.14 y Figura Nro. 4.30). Los datos obtenidos se ajustan bien para ambos modelos de adsorción presentando coeficientes de correlación de:

Freundlich: R2 = 0.981. y Langmuir: R2 = 0.984

- La remoción del material zeolítico en miligramo por gramo para el catión Pb+2 del orden de 124.44 mg/g para una concentración inicial de 872.00 mg/L. (Tabla Nro. 4.13) Este comportamiento depende del hecho de que el fenómeno de adsorción es influenciado por la densidad de carga, así como; por la energía de hidratación y el radio atómico de los cationes.

CONCLUSIONES.

- Los resultados muestran que empleando ladrillo molido reciclado, mediante un proceso de transformación hidrotermal se obtuvo zeolita sintética del tipo NaP. Donde se determinó experimentalmente la capacidad de adsorción que es 124.44 mg de Pb^{+2}/g, el cual fue encontrado después de un tiempo de contacto de 8 horas, lo que representa una eficiencia del 95.14%.

- Se estableció las condiciones óptimas de 140°C/2M/7horas para la formación del producto zeolita sintética NaP.

- Se realizó la caracterización física del producto zeolítico obtenido en condiciones de prueba de 140°C/2M/7horas, indicando una densidad real de 2.27g/cm^3, densidad aparente igual a 2.97 g/cm^3 y con una porosidad de 23.50%. En la caracterización química se aprecia un alto contenido en 51.3% de SiO2 y 20% Al2O3. Se tiene una relación SiO2/Al2O3 igual a 2.57.

- En la zeolita sintética NaP se logró determinar la capacidad de intercambio catiónico (CIC) 163.5 meq/100g. También los valores de capacidad de intercambio catiónico van desde 87.4 hasta 163.5 meq/100g., lo que indica la presencia de diferentes tipos de zeolita con diferente grado de cristalización.

BIBLIOGRAFIA

A.W. Hendry, B. P. (1997). *Design of Masonry Structures.* Reino Unido: E&FN EPON.

Barrer. (s.f.).

Barrer, B. (1982). *Hydrothermal Chemistry of Zeolites. http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/sec-.4.html.* Londress: Acdemic Press.

Bascuñan, C., & Sosa, M. (1997). *Zeolitas y su uso en diferentes ramas de la industria*. Obtenido de http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsacd/scan2/032752/032752/00.pdf.

Bataller R. (2014: 171-177). *Toxicología Clínica.* . Valencia: Editorial Romeo.

Besoain, E. (1985). *Mineralogía de arcillas de suelos.* . Costa Rica: IICA.

Br. Juan José Garcia López, B. M. (1999). *Determinacion de Niveles de Plomo en Escolares del Distrito de Comas.* Perú: Universidad nacional Mayor de San Marcos.

Breck, D. (1974). *Zeolite Molecular Sieves,*. Nueva York: John Wiley.

Carland R., y. A. (1995). *Improving the ion exchange of and elution of Cu+2 from natural sedimentary zeolites;*.

Cesar estrada, C. (15 de Junio de 2017). Los niños de plomo producto de la contaminación minera. *Diario perú*.

Clews, F. (1969). *Heavy clay technology (2a).* New York: Academic Press.

Coker, E. (1998). The synthesis of zeolites under micro-gravity conditions:. *Microporous and Mesoporous Materials.*, 23 (1-2). 119-136.

Corella, C. C. (1988). *La zeolita mineral del siglo XX. Uso y aplicaciones.* Cuba: Publicigraf.

Cornelius S. , & Hurlbut, J. (1974). *"Manual de Minerologia de Dana"*. España: 2da ed. Reverté S.A.

Danza, D. F. (2007). *Contaminación por Plomo. Informe elaborado por la Comisión de Salud Ocupacional.Sindicato Médico del Uruguay.* Uruguay.

Del Busto, A. (1991). *La arcilla aplicada en la industria de la construcción para la fabricación de ladrillos y acabados cerámicos.* Lima: Colegio de Ingenieros del Perú.

Del Rio, J. (1975). *Materiales de contrucción* . Barcelona: Juan bruger.

DIGESA, M. d. (2014). *"Plan Nacional de Participación Social y Compromiso Multisectorial para Fortalecer la Gestión Ambiental y Reducir la Morbi-Mortalidad Relacionada a la Contaminación por Plomo y otros Metales Pesados".* Perú: Perú-2005.

F. Corey, G. (1999). *Evaluacion del riesgo por la exposición a Plomo.*

Gallegos Vargas, H. (2005). *Albañilería Estructural.* Perú: Editorial PUCP.

García, A. (2001). *" Síntesis y caracterizaación de un material mesoporoso para la adsorción de iones Cr (VI) en medio acuoso".* Valencia : Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad de Carabobo. Facultad de Ingeniería.

Gaztañaga C. (1998-2000). *Fuentes de Plomo en Lima y Callao, Dirección General de Salud (IGESA).* Perú.

Gisbert Calabuig, J. (2001). *Medicina Legal y Toxicología.* Barcelona: Masson Editores S.A.

Giuseppe Giannetto, P. (2000). *Zeolitas: Caracteristicas, Propiedades y Aplicación Industrial.* Innovación Tecnológica, Facultad de Ingenieria, UCV.

gladis, B. N. (2001). *Determinación de la concentración de plomo en Suelos de lima metropolitana y su repercusión en la Contaminación Ambiental.* Perú.

Gottardi G., A. A. (1988). *Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites.* D. Kalló and S Sherry (eds), 223.

Gregg, S. y. (1967). *Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, .* Londres, England.

Katzung B. (2005). *Farmacología Básica y clínica.* México: Romeo S.L.

Klaassen C, W. J. (2001). *La Ciencia Básica de los Tóxicos.* México: Manual de toxicología 5ta Edición.

Kohl, A. &. (1975). *Tratado moderno de albañilería (2a).* Barcelona: José Montesó.

Ladou J. (1999: 720-728). *Medicina Laboral y Ambiental.* México: Editorial El Manual Moderno.

Ladou J. (1999). *Medicina Laboral y Ambiental.* México: El Manual Moderno.

Lilia A., A. (1997). *Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud Ambiental. División de salud y Ambiente. OPS, OMS. Introducción a la toxicología ambiental.*

María T. Olguín, G. (1998). *Zeolitas, Características y Propiedades; Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.* México, D. F.: Editorial Dpto de Química.

Marotta, T. (2005). *Basic construction materials (7a).* Upper Saddle River, NJ:: Pearson Prentice Hall.

Marquez C., E. (2001). *"Caracteristicas fisicoquimicas de las Zeolitas Naturales como Medio Filtrante".* Brasil: De XXVII Congreeso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental.Asociación Brasileña de Ingenieria Sanitaria y Ambiental; II-063.

Meier W. M. (1996). *Atlas of Zeolites Structure Types.* Amsterdan: Fourth Revised Edition, Elsevier Sc. Pub.

Miler Tyler, G. (2002). *Ciencia Ambiental, Preservemos la Tierra.* Mexico: Thomson Editores.

Moreno, F. (1981). *Tecnica de la Construcción con Ladrillo.* España: CEAC, S.A.

Natalia, M. P. (2003). *Valorización de cenizas volantes para la síntesis de zeolitas mediante extracción de sílice y conversión directa. Aplicaciones ambientales.* Barcelona.

Perú21. (05 de Diciembre de 2013). Casi 1,6 millones de peruanos en riesgo por contaminación de plomo. *Perú 21*.

Pons M. (2008). *Fisicoquímica curso básico para las profesiones científicas. Octava edición. A.F.A.* Perú: Editores. Universidad Nacional de San Marcos.

(s.f.). *Proyecto Aprovéchable, Ministerio de Educación y Cultural de España:Reutilización de Residuos de Rapa para la eliminación de Metales Tóxicos en Efluentes Líquidos.*

Querol X, M. N. (2002). Application of zeolitic material synthesised from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas. *Fournal of Chemical Technology and Biotechnology*, 7.

Rhodes, D. (1990). *Arcilla y vidriado para el ceramista.* España: Ediciones CEAC.

Rojas, J. s. (1991). *Sintesis de Zeolita y su aplicación en una reacción de oxidación.* Medellín.

Schneider, R. &. (1980). *Reinforced masonry design. .* Prentice Hall Civil Engineering and Engineering Mechanics Series.

Skoog D, H. J. (2008). *Principios de Análisis Instrumental. 6ta Edición.* Cengage Learming.

SKOOG, D., J.J., l., & James, H. F. (1998). *Principios de análisis instrumental, Págs. 409-461.* Ed. McGraw-Hill.

Somayaji, S. (2001). *Civil engieering materiales (2a).* New Jersey: Prentice Hall.

Ubillus. (2003). *Estudio sobre la presencia de plomo en el medio ambiente de Talar en el año 2003.* Perú: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Ubillus, L. (2003). *Estudio sobre la presencia de plomo en el medio ambiente de Talara en el año 2003.* Perú.

Weininger, S. J., & Stermitz, F. R. (s.f.). *Química Orgánica.* Barcelona - Bogta - Buenos Aires - Caracas - México: Reverte, S.A.

Wuanda M. H., M. T. (2010). *Transformación Hidrotermal de Cenizas Volantes de Carbón en Zeolita Sintética, con alta Capacidad de Intercambio Catiónica (CIC) para la Remoción de Cationes Cu+2 y Pb+2.* Arequipa: Universidad Nacional de San Agustín.

ANEXOS:

Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado
Arequipa Perú / Apartado 2102

Telf: (054) 443294 Fax: (054) 444582 www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

INFORME DE ENSAYO LAS-17-00346

Fecha de emisión: 19/01/2017
Pág.: 1/1

Señores: MARTHA YANET HUAMAN GUTIERREZ
Dirección: ASOC. UPIS MERCADO MAYORISTA ZN A MZ Z LT 03 CERRO COLORAD
Atención: MARTHA YANET HUAMAN GUTIERREZ
Recepción: 18/11/2016
Realización: 18/11/2016

Método de ensayo aplicado
*950 Método de Ensayo para Sodio por absorción Atómica

Muestra #	Nombre de muestra	Descrip. de muestra	Procedencia de la muestra	950 Na g/L
SS17000165	N° 2	Solución Amoniacal	No proporcionado por el cliente	1,504
SS17000166	N° 5	Solución Amoniacal	No proporcionado por el cliente	0,816
SS17000167	N° 7	Solución Amoniacal	No proporcionado por el cliente	1,328
SS17000168	N° 8	Solución Amoniacal	No proporcionado por el cliente	1,008
SS17000169	N° 12	Solución Amoniacal	No proporcionado por el cliente	0,019

Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
Sixto Vicente Juárez Neira
Gerente General
Ing. Químico CIP 19474

"a"<Valor numérico" = Límite de detección del método, "b"<Valor Numérico" = Límite de cuantificación del método.

Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.
Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado

Arequipa Perú / Apartado 2102

Telf: (054) 443294 Fax: (054) 444582 www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

INFORME DE ENSAYO LAS-16-08982

Fecha de emisión: 21/12/2016

Pág.: 1/1

Señores: MARTHA YANET HUAMAN GUTIERREZ
Dirección: UPIS MERCADO MAYORISTA ZN A MZ Z LT 3 CERRO COLORADO
Atención: MARTHA YANET HUAMAN GUTIERREZ
Recepción: 20/12/2016
Realización: 20/12/2016

Método de ensayo aplicado

*950 Método de Ensayo para Sodio por absorción Atómica

Muestra #	Nombre de muestra	Descrip. de muestra	Procedencia de la muestra	950 Na mg/L
SS16002411	**MUESTRA #1**	Solución Amoniacal	No proporcionado por el cliente	988
SS16002412	**MUESTRA #3**	Solución Amoniacal	No proporcionado por el cliente	1192
SS16002413	**MUESTRA #4**	Solución Amoniacal	No proporcionado por el cliente	900

Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
Sixto Vicente Juárez Neira
Gerente General
Ing. Quimico CIP 19474

"a"<Valor numérico" = Límite de detección del método, "b"<Valor Numérico" = Límite de cuantificación del método.

Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.
Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado

Arequipa Perú / Apartado 2102

Telf: (054) 443294 Fax: (054) 444582 www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

INFORME DE ENSAYO LAS-16-09024

Fecha de emisión: 23/12/2016

Pág.: 1/1

Señores: MARTHA YANET HUAMAN GUTIERREZ
Dirección: UPIS MERCADO MAYORISTA ZN A MZ Z LT 3 CERRO COLORADO
Atención: MARTHA YANET HUAMAN GUTIERREZ
Recepción: 22/12/2016
Realización: 22/12/2016

Método de ensayo aplicado

*950 Método de Ensayo para Sodio por absorción Atómica

Muestra #	Nombre de muestra	Descrip. de muestra	Procedencia de la muestra	950 Na mg/L
SS16002422	**MUESTRA #6**	Solución Amoniacal	No proporcionado por el cliente	1192
SS16002423	**MUESTRA #7**	Solución Amoniacal	No proporcionado por el cliente	804
SS16002424	**MUESTRA #9**	Solución Amoniacal	No proporcionado por el cliente	1172
SS16002425	**MUESTRA #10**	Solución Amoniacal	No proporcionado por el cliente	1020
SS16002426	**MUESTRA #11**	Solución Amoniacal	No proporcionado por el cliente	1224

Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
Sixto Vicente Juárez Neira
Gerente General
Ing. Quimico CIP 19474

"a"<Valor numérico" = Límite de detección del método, "b"<Valor Numérico" = Límite de cuantificación del método.

Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.
Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado
Arequipa Perú / Apartado 2102

Telf: (054) 443294 Fax: (054) 444582 www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

INFORME DE ENSAYO LAS-16-06466

Fecha de emisión: 15/09/2016
Pág.: 1/1

Señores: DANNA PUMACAJIA ZARATE
Dirección: AV:ALFONSO UGARTE 305 JESUS MARIA PAUCAR PATA
Atención: DANNA PUMACAJIA ZARATE
Recepción: 15/09/2016
Realización: 15/09/2016

Método de ensayo aplicado

903 Método de ensayo para Cobre por Absorción Atómica en solución Acida

Muestra #	Nombre de muestra	Descrip. de muestra	Procedencia de la muestra	903 Cu mg/L
SS16001687	MUESTRA 1	Solución Ácida Clorurante	No proporcionado por el cliente	0,68

Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
Omar A. Juárez Soto
Gerente de Operaciones
M. Sc. Ingeniero Químico CIP 114428

"a"<Valor numérico" = Límite de detección del método, "b"<Valor Numérico" = Límite de cuantificación del método.

Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.
Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado

Arequipa Perú / Apartado 2102

Telf: (054) 443294 Fax: (054) 444582 www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

INFORME DE ENSAYO LAS-17-00654

Fecha de emisión: 06/02/2017

Pág.: 1/1

Señores: MARTHA YANET HUAMAN GUTIERREZ
Dirección: ASOC. UPIS MERCADO MAYORISTA ZN A MZ Z LT 03 CERRO COLORADC
Atención: MARTHA YANET HUAMAN GUTIERREZ
Recepción: 06/02/2017
Realización: 06/02/2017

Método de ensayo aplicado

*937 Método de Ensayo para plomo por absorción Atómica

Muestra #	Nombre de muestra	Descrip. de muestra	Procedencia de la muestra	937 Pb ppm
SS17000251	N°01	Solucion Ácida	No proporcionado por el cliente	1090
SS17000252	N°02	Solucion Ácida	No proporcionado por el cliente	421,6
SS17000253	N°03	Solucion Ácida	No proporcionado por el cliente	357,8
SS17000254	N°04	Solucion Ácida	No proporcionado por el cliente	330,8
SS17000255	N°05	Solucion Ácida	No proporcionado por el cliente	338,4

Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
Sixto Vicente Juárez Neira
Gerente General
Ing. Químico CIP 19474

"a"<Valor numérico" = Límite de detección del método, "b"<Valor Numérico" = Límite de cuantificación del método.

Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.
Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado
Arequipa Perú

Telf: (054) 443294 Fax: (054) 444582 www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

INFORME DE ENSAYO LAS-17-01134

Fecha de emisión: 09/03/2017
Pág.: 1/1

Señores: MARTHA YANET HUAMAN GUTIERREZ
Dirección: ASOC. UPIS MERCADO MAYORISTA ZN A MZ Z LT 03 CERRO COLORADC
Atención: MARTHA YANET HUAMAN GUTIERREZ
Recepción: 09/03/2017
Realización: 09/03/2017

Método de ensayo aplicado
*937 Método de Ensayo para plomo por absorción Atómica

Muestra #	Nombre de muestra	Descrip. de muestra	Procedencia de la muestra	937 Pb ppm
SS17000374	N°50	Solucion Ácida	No proporcionado por el cliente	1,41
SS17000375	N°200	Solucion Ácida	No proporcionado por el cliente	2,94
SS17000376	N°500	Solucion Ácida	No proporcionado por el cliente	5,94
SS17000377	N°600	Solucion Ácida	No proporcionado por el cliente	12,32
SS17000378	N°800	Solucion Ácida	No proporcionado por el cliente	42,40

Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
Sixto Vicente Juárez Neira
Gerente General
Ing. Quimico CIP 19474

"a"<Valor numérico" = Límite de detección del método, "b"<Valor Numérico" = Límite de cuantificación del método.

Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.
Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.