



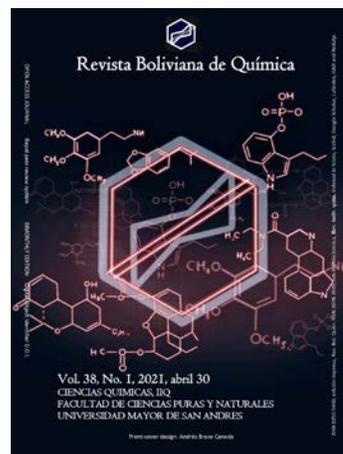
SYNTHESIS OF ZEOLITE LINDE F THROUGH ALKALINE TREATMENT WITH CAUSTIC POTASE FROM ROCKS OF VOLCANIC ORIGIN FROM SILLAR, PERU; ITS APPLICATION IN THE ADSORPTION OF COPPER(II)

SÍNTESIS DE ZEOLITA LINDE F MEDIANTE TRATAMIENTO ALCALINO CON POTASA CAÚSTICA A PARTIR DE ROCA DE ORIGEN VOLCÁNICO PROVENIENTE DE SILLAR, PERÚ; SU APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE COBRE(II)

Received 08 13 2020
Accepted 12 21 2020
Published 04 30 2021

Vol. 38, No.1, pp. 14-25, Ene./Abr. 2021
Revista Boliviana de Química

38(1), 14-25, Jan./Apr. 2021
Bolivian Journal of Chemistry
DOI: 10.34098/2078-3949.38.1.2



Full original article

Peer-reviewed

Marcelo Rodríguez Valdivia^{1,*}, Gladys Ocharán Velásquez², Karen Calderón Soncco³, Víctor Benavides Paredes¹

¹Escuela Profesional de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería de Procesos FIP, Universidad Nacional San Agustín de Arequipa UNSA, Av. Independencia s/n-Pab. Ing. Materiales, phone +5154200037, Arequipa, Perú, materiales@unsa.edu.pe, <http://fip.unsa.edu.pe/ingmateriales/>

²MyAP Microscopía Electrónica y Aplicaciones, Av. Rinconada del Lago 565, phone +51999453280, Lima, Perú

³Escuela Profesional de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería de Procesos FIP, Universidad Nacional San Agustín de Arequipa UNSA, Av. Independencia s/n-Pab. Ing. Química, phone +51542226447, Arequipa, Perú, iquimica@unsa.edu.pe, <http://fip.unsa.edu.pe/ingquimica/>

Keywords: *Cation exchange capacity, Volcanic material, Zeolite Linde F, Kinetics, Alkaline treatment.*

Palabras clave: *Capacidad de intercambio catiónico, Material volcánico, Zeolita Linde F, Cinética, Tratamiento alcalino.*

ABSTRACT

This article reports the results of the synthesis of zeolitic material with adsorbent capacity, from rocks of volcanic origin from sillar, Arequipa, Peru. The experimentation was carried out in a stainless steel reactor using solutions with different concentrations of KOH (2.0, 2.5 and 3.0 M) at a constant temperature of 150 ° C. The contact time between the volcanic material and the solution was 24, 48 and 72 hours. The obtained product was characterized by means of scanning microscopic analysis (SEM) and cation exchange capacity (CEC). The results showed that synthetic zeolite was produced as a function of the concentration of KOH as the most influential independent



variable. The highest cation exchange capacity (CEC) observed was 27.91 meq / 100g and corresponded to the formation of Linde F zeolite obtained with a 3.0 M KOH solution and for a time of 72 hours using a material whose particle size was 4 mm. Adsorption tests were carried out using solutions containing cations Cu^{2+} in order to evaluate their capacity and adsorption kinetics.

*Correspondent author: mrodriguezv@unsa.edu.pe

RESUMEN

El presente artículo reporta los resultados de la síntesis de material zeolítico con capacidad adsorbente a partir de una roca de origen volcánico proveniente de sillar, Arequipa, Perú. La experimentación se efectuó en un reactor de acero inoxidable utilizando soluciones con diferentes concentraciones de KOH (2.0, 2.5 y 3.0 M), a una temperatura constante de 150°C y con un tiempo de contacto entre el material volcánico y la solución de 24, 48 y 72 horas. El producto obtenido se caracterizó mediante, análisis microscópico de barrido (SEM) y capacidad de intercambio catiónico (CIC).

Los resultados demostraron que se produjo zeolita sintética en función de la concentración de KOH como variable independiente más influyente. La mayor capacidad de intercambio catiónico (CIC) observada fue de 27.91 meq/100g y correspondió a la formación de zeolita Linde F obtenida con una solución de KOH 3.0 M y por un tiempo de 72 horas usando un material cuyo tamaño de partícula fue de 4 mm. Se realizaron pruebas de adsorción utilizando soluciones conteniendo cationes Cu^{2+} a fin de evaluar su capacidad y cinética de adsorción.

INTRODUCCIÓN

El sur del Perú presenta yacimientos importantes de minerales no metálicos, uno de los más conocidos es sillar (Arequipa, Peru) con reservas de roca volcánica o mineral ignimbrita. Industrias como la minería, la agricultura, la alimentación animal, la potabilización del agua, la industria farmacéutica, etc. [1], requieren de materiales adsorbentes de bajo costo y con capacidad de ser utilizados en remediación ambiental. Una alternativa viable es la utilización de las zeolitas naturales o sintéticas, pero que exhiban altas capacidades de intercambio catiónico. Es posible sintetizar zeolitas a partir de reactivos químicos puros y de precursores de origen natural (zeolita natural, perlita, bentonita, caolín, puzolana, cenizas volantes, etc.), ya que son abundantes en la naturaleza y contienen un alto contenido de sílice y alúmina [2]. Las zeolitas encuentran su aplicación debido a su eficiente capacidad de actuar como intercambiadores de cationes, catalizadores, filtros, y biofiltros, en diversos procesos químicos y de tratamiento del medio ambiente.

Métodos como la conversión hidrotermal, fusión alcalina y conversión hidrotermal, conversión asistida de por micro ondas [3,4]; han sido desarrollados empleando especialmente cenizas volantes provenientes de centrales termoeléctricas como precursores baratos [5]. Los tipos de zeolitas sintéticas que se forman presentan diversas propiedades físicas, químicas, mineralógicas y morfológicas de acuerdo a las diferentes condiciones de obtención como la temperatura, alcalinidad, cristalización y relación líquido/sólido. En consecuencia, un control de todas estas variables en el proceso de síntesis puede resultar en la obtención de un producto zeolítico adecuado para su aplicación industrial [6].

De acuerdo a estos antecedentes, se considera oportuno realizar el presente trabajo de investigación a fin de dar valor agregado al mineral sillar que existe en la región Arequipa, Perú, aplicando un tratamiento de conversión alcalina con el fin de obtener materiales zeolíticos con capacidad de intercambiar cationes. Se busca además evaluar sus posibles aplicaciones en el campo de la remediación ambiental para el tratamiento de efluentes mineros o industriales.

El presente estudio se ha dividido en dos etapas. En la primera, el sillar fue caracterizado mediante análisis químicos y físicos. Luego se aplicó el tratamiento alcalino con soluciones de KOH variando el tamaño de partícula, la concentración y el tiempo de contacto. El producto zeolítico obtenido fue analizado mediante análisis químico-morfológico al microscopio electrónico (SEM) y la capacidad de intercambio catiónico (CIC). En la segunda etapa, se realizaron pruebas de adsorción utilizando soluciones conteniendo Cu^{2+} . Los resultados obtenidos, los cuales son consistentes con los reportados en la literatura, permiten avisar positivamente la posibilidad de profundizar las consideraciones técnico-económicas relativas a la zeolitización del mineral ignimbrítico sillar para obtener zeolita sintética.



EXPERIMENTAL

Materiales y métodos

Preparación del Material

Sobre el material volcánico (sillar) se realizaron operaciones de chancado y tamizado para obtener tamaños de partícula de 2, 3 y 4 mm.; las cuales han sido empleadas para las pruebas de síntesis con tratamiento alcalino. Se eligieron estas clases granulométricas con el propósito explorar la posibilidad de su potencial uso en la producción de filtros para el tratamiento de agua contaminada.

Equipos de Caracterización y análisis

La composición química y el análisis morfológico del material volcánico y del producto zeolítico, se analizó empleando un Microscopio Electrónico (SEM) modelo FEI Quanta 200 de alto y bajo vacío con detectores de microanálisis SED y BSED [7]. Para la evaluación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) se realizaron pruebas de doble intercambio catiónico usando soluciones acetato de sodio 1.0N y acetato de amonio 1.0N. El análisis de máxima adsorción de Na^+ y de Cu^{2+} , fue posible utilizando un equipo de adsorción Perkin Elmer OPTIMA-2100-DV ICP en laboratorio de análisis Laboratorios del Sur.

Reactivos

Las soluciones empleadas fueron preparadas con las siguientes sales: KOH (99.5%), $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.0%), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.09%), alcohol isopropílico (99.0%), adquiridos de la empresa Diproquim.

Pruebas para la obtención de zeolita Linde F

Las pruebas de obtención de zeolita sintética se realizaron empleando un recipiente de acero inoxidable AISI 304 que fue colocado en el interior de horno a una temperatura de 150°C. En el recipiente se colocaron 10 g de material volcánico con tamaños de partícula de 2, 3 y 4 mm y soluciones de KOH con concentraciones de 2, 2.5 y 3 M, manteniendo una relación sólido/líquido de 12.5. El tiempo de contacto entre el entre el líquido y el sólido fue de 24, 48 y 72 horas. Singh, Ah., et. al. [8], reporta haber empleado 150°C y 48 horas para sintetizar zeolita por activación alcalina utilizando soluciones de KOH. El producto obtenido fue lavado con agua destilada y filtrado para finalmente llevarlo a secado en estufa a 60°C por un tiempo de 6 horas, condiciones definidas de acuerdo a la literatura revisada [9].

Análisis de la capacidad de intercambio catiónico (CIC)

Se empleó el Método analítico 9081 de determinación de la capacidad de intercambio catiónico [10]:

Pesar 4 g de material de tamaño de partícula fina, y transferir la muestra hacia el contenedor para centrifugación de base circular con una capacidad de 50 mL.

- Añadir 33 ml de 1.0 N de la solución de acetato de sodio, tapar el tubo, someter a agitador mecánico por 5 min, y centrifugar la solución hasta que el líquido este limpio o claro.
- Decantar el líquido y repetir el párrafo (a), 3 veces más.
- Añadir 33 ml de alcohol isopropílico (99%), tapar el tubo, someter a agitador mecánico por 5 min, y centrifugar hasta que el líquido esté claro.
- Repetir el procedimiento del párrafo (c), 2 veces más.
- Añadir 33 mL de la solución acetato de amonio, tapar el tubo, someter a agitador mecánico por 5 min, y centrifugar hasta que el líquido supernadante esté claro. Decantar la solución dentro de un frasco con capacidad para 100mL.
- Repetir el procedimiento descrito en el párrafo (e), 2 veces más.
- 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.

Pruebas de adsorción de Cu^{2+}

A fin de evaluar la capacidad de adsorción en función del tiempo, se realizaron pruebas con el producto zeolítico que presentó la más alta capacidad de intercambio catiónico. En botellas de vidrio conteniendo 1g de zeolita se echaron



150 mL de solución Cu^{2+} con una concentración de 1000 mg/L. Después de haber transcurrido 24, 48 y 72 horas se tomaron 100 mL de solución para análisis de Cu^{2+} .

La determinación de la capacidad de adsorción a diferentes concentraciones de Cu^{2+} , se llevó a cabo empleando recipientes de vidrio de 200 mL de capacidad, donde se colocaron 150 mL de solución de Cu^{2+} con concentraciones de 1092, 871, 764, 327, 109 y 55 mg/L y 1g de producto zeolítico. Durante las pruebas se agitó 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 entre el sólido y el líquido, se filtraron las soluciones y se tomaron 100 mL de solución para analizar Cu^{2+} mediante adsorción atómica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del material volcánico (sillar)

Composición química

La Tabla No. 1, presenta el análisis del material volcánico (sillar) en su estado natural.

Tabla No. 1. Composición Química – Sillar en estado natural

Elemento	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	Fe_2O_3
Composición %	4.92%	0.27%	14.43%	74.99%	3.02%	1.11%	1.11%

Se puede apreciar claramente un alto contenido en SiO_2 y Al_2O_3 esenciales para el proceso de síntesis de zeolita mediante tratamiento alcalino. Así, se tiene que el sillar presenta un contenido de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 89.42%. Ferrarini, S., et. al. [11], indican que esta relación debe ser mayor a 89%, además de que estos elementos se encuentran presentes en minerales como el cuarzo (SiO_2) y mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) y los compuestos que contienen Ca, Fe son impurezas que pueden limitar su aplicación en la síntesis de zeolitas.

Caracterización morfológica

La Figura No. 1, muestra formaciones piroclásticas de aspecto vítreo que contienen SiO_2 y Al_2O_3 (cristobalita, cuarzo, anortoclasa y ortoclasa) además de porosidad de diverso tamaño.

Síntesis de zeolita Linde F

La Tabla No. 2, muestra los valores de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) determinados en muestras de los productos zeolíticos obtenidos en diferentes condiciones de prueba, y la presentada por el material sin tratamiento.

La Tabla No. 3, presenta el contenido zeolítico comparado con una zeolita Linde F obtenida por síntesis a partir de fly-ash con una capacidad de intercambio catiónico igual a 140 meq/100g [12]. Se demuestra que el producto obtenido en esta investigación presenta un contenido máximo de zeolita Linde F de 19.93%.

Tabla No. 2. Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

Prueba	Condiciones de Prueba	(CIC) meq/100g
1	2mm/2M/24h	10.96
2	4mm/2M/24h	14.26
3	2mm/3M/24h	27.13
4	4mm/3M/24h	16.00
5	2mm/2M/72h	11.91
6	4mm/2M/72h	11.39
7	2mm/3M/72h	27.04
8	4mm/3M/72h	27.91
9	3mm/2.5M/48h	11.65
10	3mm/2.5M/48h	12.26
11	3mm/2.5M/48h	11.13
12	Sillar	1.83

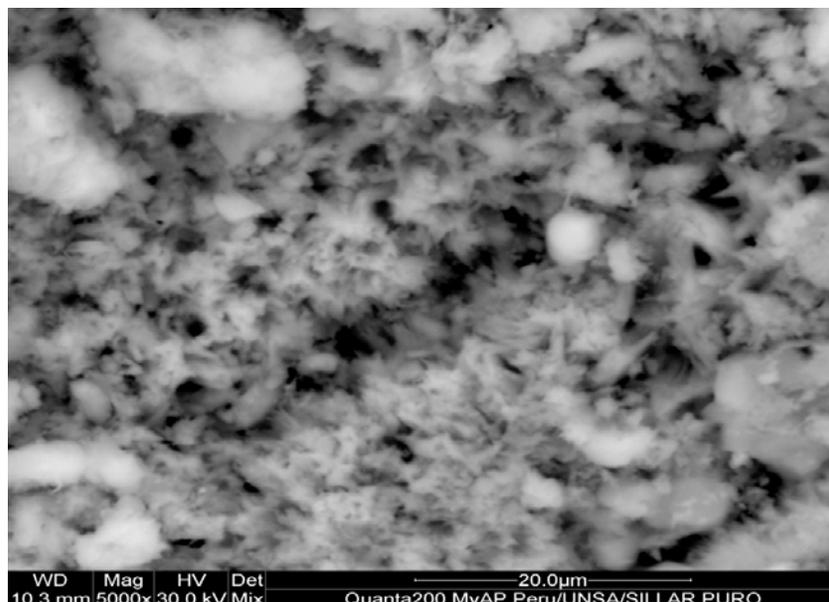


Figura No. 1. Micrografía al SEM mostrando formaciones piroclásticas

Los resultados obtenidos manifiestan altos valores de capacidad de intercambio catiónico, del orden de 27.91 y 27.13 meq/100g. Es posible concluir que a una concentración de KOH de 3 M existe una alta disolución de la sílice y la alúmina durante el proceso de conversión por tratamiento alcalino.

Tabla No. 3. Contenido de zeolita Linde F para diferentes condiciones de prueba

Muestra	Tamaño de partícula (mm)	Concentración KOH (M)	Tiempo (Horas)	CIC (meq/100g)	Zeolita Linde F (%)
1	2	2	24	11.0	7.86
2	4	2	24	14.3	10.21
3	2	3	24	27.1	19.36
4	4	3	24	16.0	11.43
5	2	2	72	11.9	8.50
6	4	2	72	11.4	8.14
7	2	3	72	27.0	19.29
8	4	3	72	27.9	19.93
9	3	2.5	48	11.7	8.36
10	3	2.5	48	12.3	8.79
11	3	2.5	48	11.1	7.93
<i>Zeolita Linde F</i>				<i>140.00</i>	<i>100.00</i>

Caracterización del producto zeolítico

La zeolita sintética que mostró la mayor capacidad de intercambio catiónico (4mm/3M/72horas) fue caracterizada física, química y morfológicamente para definir su tipo e identificarla.

Composición química

La Tabla No. 4, muestra el resultado del análisis químico expresado en óxidos presentes.



Tabla No. 4. Composición Química – Zeolita Sintética

Elemento	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Composición %	6.33%	20.34%	61.52%	7.28%	1.75%	0.54%	2.23%

Caracterización morfológica

La Figura No. 2, muestran formaciones de cristales tetragonales y prismáticos de zeolita Linde F, a partir de la disolución de la matriz sillar. Miyaji, F., et al [12], mencionan la obtención de cristales con forma de prismas regulares en la síntesis de zeolita linde F empleando fly-ash.



Figura No. 2. Formación de zeolita Linde F en matriz piroclástica del sillar. Prueba 4mm/3M/72h.

Comparando los análisis químicos del sillar al natural y la que corresponde a la zeolita sintética Linde F por medio del software TRIPLLOT Versión 4.1.2, es posible apreciar el movimiento de la composición de la zeolita en función de sus principales componentes químicos SiO₂, Al₂O₃ y K₂O. La Figura No. 3, muestra el diagrama ternario conteniendo las composiciones del sillar y del material zeolítico Linde F. Es notorio el enriquecimiento de K₂O y Al₂O₃ de 3.02 a 7.28% y de 14.43 a 20.34% respectivamente.

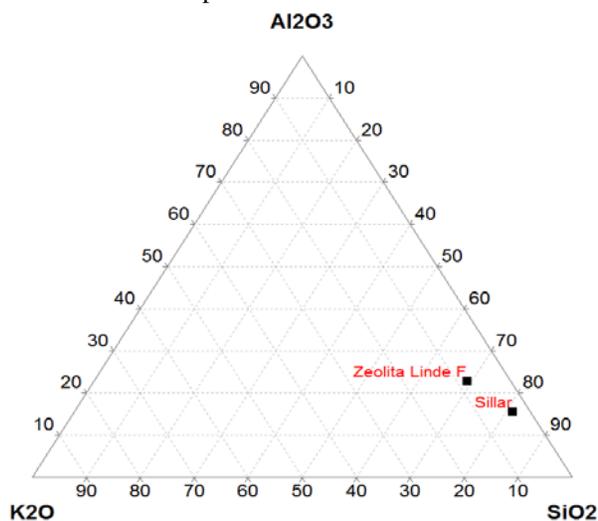


Figura No.3. Diagrama ternario para componentes SiO₂, Al₂O₃ y K₂O



Adsorción del catión Cu^{2+}

La cantidad de catión adsorbido fue calculada como la diferencia entre la concentración inicial y final en las soluciones [13,14]. La Tabla No. 5 muestra la capacidad de adsorción de Cu^{2+} en función del tiempo de contacto.

Tabla No. 5. Adsorción de cationes Cu^{2+} con Zeolita Linde F

Tiempo (horas)	Conc. inicial (mg/L)	Conc. final (mg/L)	Cu^{2+} inicial (mg)	Cu^{2+} final (mg)	Cu^{2+} adsorbido (mg)	Cu^{2+} adsorbido (mg/g)	Cu^{2+} adsorbido (%)
Alimentación	1000						
4		916.00	150.0	91.6	58.4	58.4	38.9
8		916.00	150.0	91.6	58.4	58.4	38.9
12		916.00	150.0	91.6	58.4	58.4	38.9
16		896.00	150.0	89.6	60.4	60.4	40.3

De la Tabla No. 5, se deriva claramente que después de 8 horas, para estas condiciones de ensayo, la cantidad, en mg de Cu^{2+} por gramo de zeolita, de los cationes intercambiados permanece constante.

Modelo cinético de adsorción

El modelo propuesto por Blanchard [15], denominado de pseudo-segundo orden resulta ser el más adecuado para explicar el procedimiento de adsorción del catión Cu^{2+} sobre la zeolita sintética. Modelo cinético pseudo-segundo orden (1):

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 qe^2} + \frac{t}{qe} \quad (1)$$

Donde, “qe” es la cantidad de Cu^{2+} adsorbido en el equilibrio por la zeolita expresado en (mg/g), “q” es la cantidad de Cu^{2+} en un tiempo t en (mg/g), k_2 es la constante del modelo de pseudo-segundo orden y t es el tiempo de contacto. La Figura No. 4, presenta la cinética de adsorción para el modelo linealizado de pseudo-segundo orden.

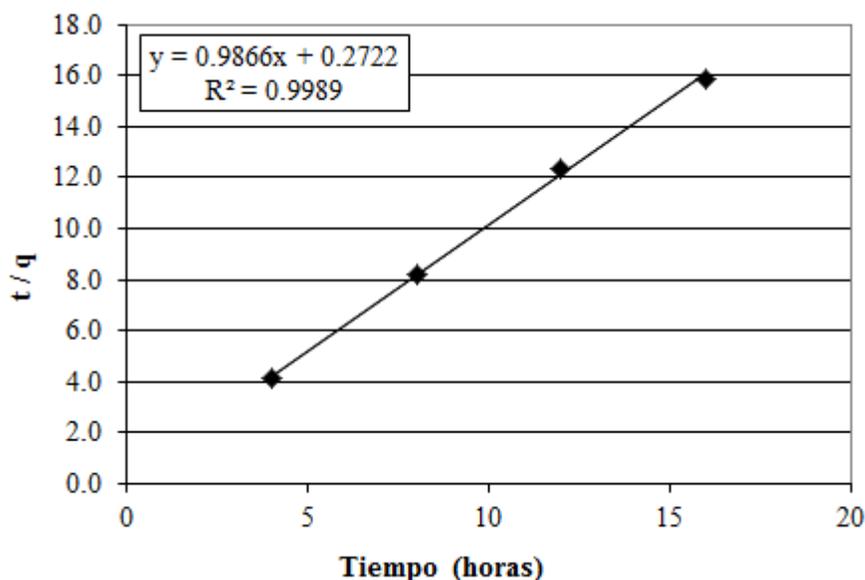


Figura No. 4. Cinética de adsorción de Cu^{2+} para el modelo de pseudo-segundo orden

La Tabla No. 6 muestra los resultados de las pruebas de adsorción de Cu^{2+} a concentración variable y un tiempo de contacto constante de 8 horas.



Tabla No. 6. Adsorción de Cu^{2+} a diferentes concentraciones

Prueba	Conc.Inicial (mg/L)	Análisis (mg/L)	Cu^{2+} inicial(mg)	Cu^{2+} final(mg)	Cu^{2+} adsorbido (mg)	Cu^{2+} adsorbido (mg/g)	Cu^{2+} adsorbido (%)
1	1092.00	896.00	163.80	134.40	29.40	29.40	17.95
2	870.99	720.00	131.04	108.32	22.72	22.72	17.34
3	764.40	624.00	114.66	93.60	21.06	21.06	18.37
4	326.58	266.40	49.14	40.09	9.05	9.05	18.43
5	108.97	78.10	16.38	11.74	4.64	4.64	28.33
6	54.57	42.10	8.19	6.32	1.87	1.87	22.85

Isotermas de Adsorción de Freundlich, Langmuir y Temkin

Los datos experimentales fueron correlacionados usando los modelos de adsorción propuestos por Freundlich, Langmuir y Temkin [16,17].

La ecuación linealizada de Freundlich, es la siguiente (2):

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

Donde, C_e es la concentración en equilibrio de la solución a adsorber (mg/L), q_e es la capacidad de adsorción del adsorbato, en (mg/g), K_f es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción, n es la constante de Freundlich relacionada con la intensidad de la adsorción o grado de favorabilidad de adsorción.

La ecuación linealizada de Langmuir es la siguiente (3):

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_l \times q_{\text{máx}}} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\text{máx}}} \quad (3)$$

Donde, $q_{\text{máx}}$ es la capacidad máxima de adsorción del colorante bajo las condiciones dadas (mg/g), K_l es la constante de Langmuir que indica la afinidad del adsorbato por el adsorbente, q_e es la capacidad de adsorción del adsorbato, en (mg/g), C_e es la concentración de la solución en el equilibrio (mg/L).

La ecuación linealizada de Tenkim, se expresa de la siguiente forma (4):

$$q_e = Bt \times \ln(At) + Bt \times \ln(C_e) \quad (4)$$

Donde, q_e es la capacidad de adsorción del adsorbato, en (mg/g), Bt es la constante que relaciona el calor de adsorción (J/mol), At es la constante de unión de equilibrio (máxima energía de unión) (L/mg), C_e es la concentración en equilibrio de la solución a adsorber (mg/L).

Las Figuras No. 5, 6 y 7 muestran las isotermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Tenkim.

La Tabla No. 7 muestra los valores de las constantes relativas a las isotermas de Freundlich, Langmuir y Tenkim con sus correspondientes coeficientes de correlación (R) relativos a los valores experimentales al equilibrio.

El análisis de los resultados obtenidos en las pruebas de síntesis para obtener zeolita Linde F a partir del sillar y las pruebas de adsorción de Cu^{2+} por el producto zeolítico, revelaron que: a la temperatura de 150°C, y con una condición de prueba 4mm/3M/72 horas, la parte vítrea contenida en el sillar se disuelve y pasa a formar cristales de zeolita Linde F sobre ella. A esta temperatura se asegura la disolución de los constituyentes del material inicial y la formación de cristales de zeolita.

Efecto del tamaño de partícula.

Para tamaños de partícula de 2 y 4mm, con alta concentración y con tiempos prolongados de contacto entre la solución y el sólido, la capacidad de intercambio catiónico alcanza entre 27.04 y 27.91 meq/100g. Debido a que se tiene partículas de tamaño grande el proceso de conversión se realiza sólo a nivel de la superficie.

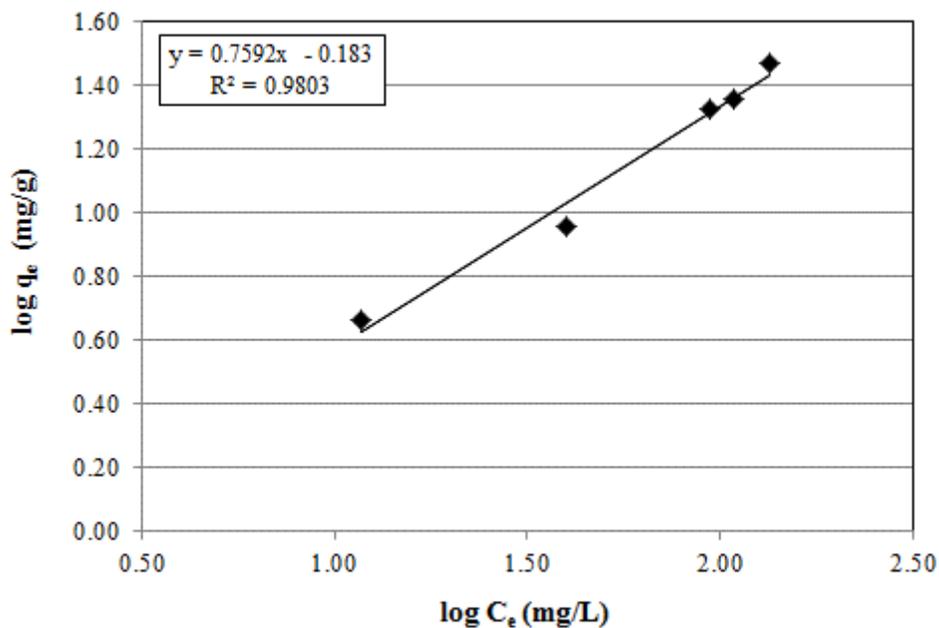


Figura No. 5. Isoterma de adsorción de Freundlich

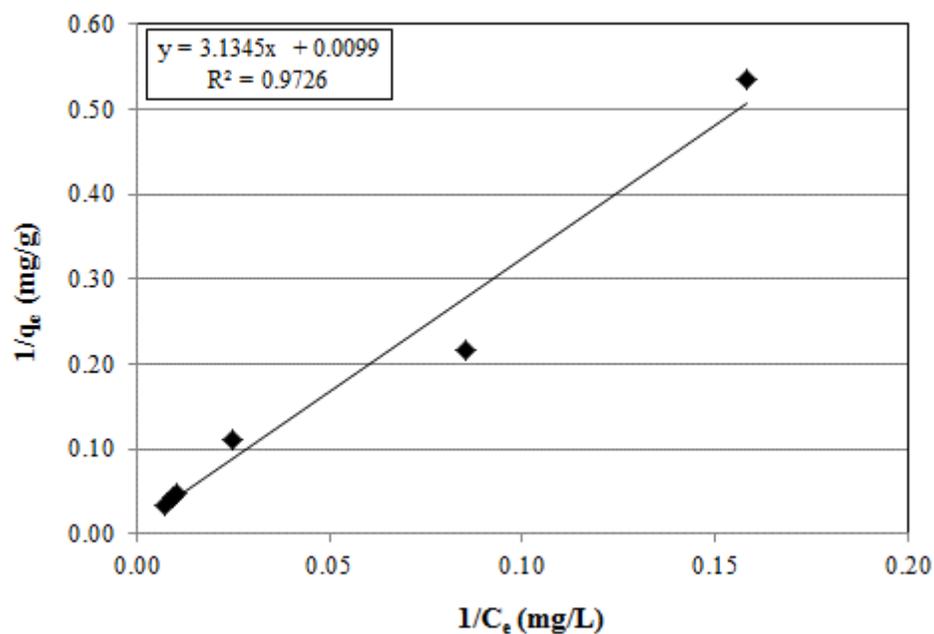


Figura No. 6. Isoterma de adsorción de Langmuir

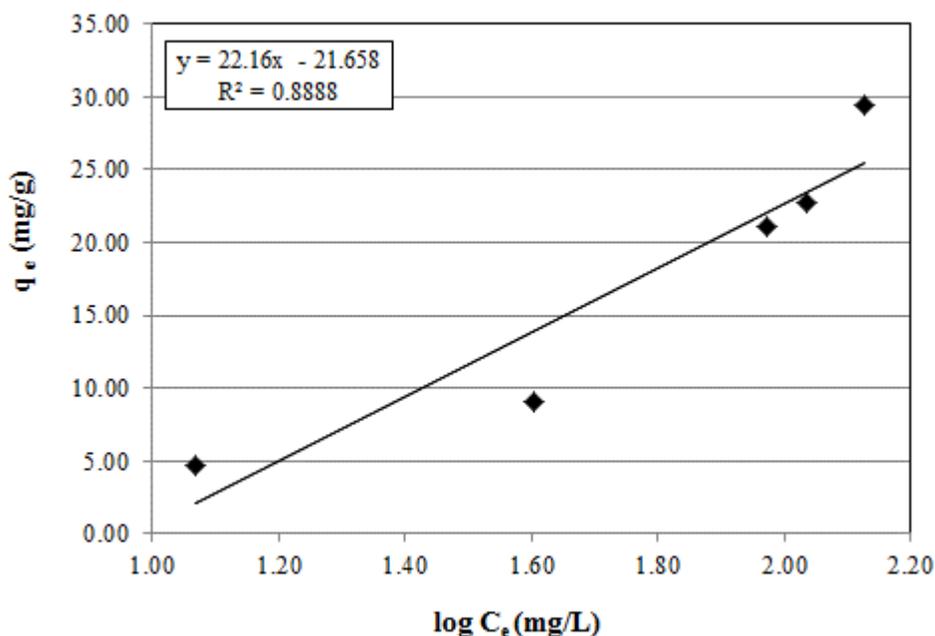


Figura No. 7. Isoterma de adsorción de Tenkin

Tabla No. 7. Valores de parámetros de las isotermas Langmuir, Freundlich y Temkin y su correspondiente coeficiente de correlación (R).

ISOTERMA	CONSTANTES	VALOR	R ²
Langmuir	K _L (L/mg)	0.00316	0.972
	q _{máx} (mg/g)	101.01	
Freundlich	K _f (L/g)	1.524	0.980
	n	1.3172	
Temkin	B _t (J/mol)	22.160	0.888
	A _t (L/mg)	0.376	

Efecto de la concentración de KOH

Con respecto a la concentración de la solución de KOH, los mejores resultados de la CIC se dan cuando se emplean concentraciones de 3 M (27.04, 27.13 y 27.91 meq/100g). A mayor concentración, el pH se incrementa, lo que asegura una buena disolución de las fases mineralógicas que contienen silicio y aluminio para formar un gel que luego cristalizará en productos zeolíticos. Hu, T., et. al., [18] afirma que la alcalinidad en la mezcla es un factor importante a considerar en la determinación de la cristalinidad y composición del producto zeolítico.

Efecto del tiempo de contacto

Los mejores resultados se obtienen en pruebas con mayores tiempos de conversión. De manera particular, para tiempos de conversión de 72 horas y tamaños de partículas de 2 y 4 mm se consiguieron los mejores valores en la CIC cuando se emplearon altas concentraciones de KOH. Chen, C. and Cheng, T., [19], sostienen que es importante considerar una dependencia entre el tiempo y la temperatura de reacción, así se tiene que a una temperatura alta y a un tiempo prolongado, se asegura la presencia de silicio y aluminio libre provenientes de la disolución de la fase vítrea del precursor.



Adsorción del catión Cu^{2+}

La adsorción del material zeolítico en miligramo por gramo para el catión Cu^{2+} es del orden de 29.40 mg/g (17.95%) para una concentración inicial de 1092.00 mg/L, y de 4.64 mg/g (28.33%) para una concentración inicial de 108.97. 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 Cu^{2+} . El ajuste del modelo cinético de pseudo-segundo orden ($R^2 = 0.999$) permite afirmar que la adsorción de los iones Cu^{2+} ocurre sobre los sitios activos de la zeolita e involucra mecanismos de quimisorción entre el adsorbato y el adsorbente [20,21].

El análisis de las isotermas de Langmuir, Freundlich y Temkin, hacen posible evidenciar que existe una linealidad y ajuste más cercano con la isoterma de Freundlich ($R^2 = 0.980$). Por lo tanto, se puede considerar que esta isoterma es la que rige el proceso de adsorción de iones Cu^{2+} sobre la zeolita Linde F. Los centros activos del adsorbente son energéticamente heterogéneos, lo que indica que presentan diferentes afinidades por lo que inicialmente el fenómeno de adsorción se origina porque los sitios activos con mayor afinidad son ocupados por el catión Cu^{2+} y se genera la formación de una capa, sin embargo, los sitios libres restantes interactúan con el adsorbato por medio de las fuerzas de Van der Waals dando lugar a la formación de otras capas (multicapas) [22,23]. El valor de la constante $1/n$ de 0.759, evidencia que el fenómeno de adsorción de Cu^{2+} sobre la zeolita Linde F es favorable.

CONCLUSIONES

El tratamiento alcalino en diferentes condiciones del mineral de origen volcánico del sillar proveniente de las canteras de la ciudad de Arequipa-Perú, produce zeolita Linde F con características texturales y de capacidad de intercambio catiónico propias. El producto zeolítico obtenido en las condiciones de prueba empleando tamaños de partícula de 4 mm, solución de KOH 3 M y un tratamiento de síntesis por 72 horas a una temperatura constante de 150°C, presenta una capacidad de intercambio catiónico CIC= 27.91 meq/100g. Bajo estas condiciones experimentales, se forma zeolita sintética Linde F en un contenido de 19.9%. Empleando el material zeolítico obtenido a la condición de prueba 4 mm/3M/72 horas; se tiene una adsorción de 29.40 mg de Cu^{2+} /g de zeolita sintética después de un tiempo de contacto de 8 horas. El proceso de adsorción de Cu^{2+} en la zeolita Linde tipo F fue de acuerdo a la isoterma de Freundlich y es descrito mejor por el modelo cinético de Blanchard de pseudo-segundo orden.

Considerando que existen considerables reservas de roca volcánica (sillar) disponibles, la temperatura relativamente moderada para producir zeolita Linde F (150°C), así como la posibilidad de emplear tamaños de partícula 2 y 4 mm., hacen muy viable su conversión con gran potencial de aplicación en diferentes sectores productivos.

REFERENCIAS

1. Jain, A., Singh, S., Rao, K., Kumar, N., and Tomar, R., 2018, Synthesis and Characterization of Zeolite Linde Type L and its Application in Organic Synthesis, *International Journal of Current Researchs*, 10(04), 68354 - 683609. <https://www.journalcra.com/article/synthesis-and-characterization-zeolite-linde-type-l-and-its-application-organic-synthesis>
2. Ifitahiyah, V., Prasetyoko, D., Nur, H., Bahruji, H., 2018, Synthesis and characterization of Zeolite NaX from Bangka Belitung Kaolin as alternative precursor, *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 14(4), 414 - 418. <https://core.ac.uk/download/pdf/287744144.pdf>
3. Harja, M., Cimpeanu, S., Dirja, M., and Bucur, D., 2016, Synthesis of Zeolite from Fly Ash and their Use as Soil Amendment, *Intech Open Science*, chap. 3, 43 - 66. <https://www.intechopen.com/books/zeolites-useful-minerals/synthesis-of-zeolite-from-fly-ash-and-their-use-as-soil-amendment>
4. Ren, X., Qu, R., Liu, S., Zhao, H., Wu, W., Song, H., Zheng, Ch., Wu, X., and Gao, X., 2020, Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash for the Removal of Harmful Gaseous Pollutants: A Review, *Aerosol and Air Quality Research*, 20, 1127-1144. DOI: <https://doi.org/10.4209/aaqr.2019.12.0651>
5. Novembre, D., Gimeno, D., and Poe, B., 2019, Synthesis and Characterization of Leucite using a Diatomite Precursor, *Scientific Reports*, 9(10051), 1 - 10. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46569-y>
6. Agulanna, A., Asadu, Ch., and Abuh, M., 2018, Synthesis of zeolite by Thermal Treatment using locally sourced Ugwaka clay (black clay), *Journal of materials Science Research and Reviews*, 1(2), 1 - 12. <http://www.sciencedomain.org/review-history/26143>
7. Kyziol-Komosinska, J., Rosik-Dulewska, C., Franus, M., Antoszczyszyn-Szpicka P., Czupioph, J., Krzyzewska, I., Sorption Capacities of Natural and Synthetic Zeolites for Cu (II) Ions, 2015, *Pol. J. Environ. Stud.*, 24(3), 1111 - 1123. DOI: <https://doi.org/10.15244/pjoes/30923>
8. Singh, Ah., Jain, A., Rao, K., Kumar, N., and Tomar, R., 2018, Synthesis and Characterization of Zeolite Linde W and its Application as Adsorbent for Malathion, *International Journal of Current Research*, 11, 75472 - 75476. DOI: <https://doi.org/10.24941/ijcr.33245.11.2018>



9. Reis, S., Logli, M. A., Oliveira, N., **2014**, Synthesis and Characterization of Zeolitic Material Derived from Sugarcane Straw Ash, *American Journal of Environmental Protection*, 2(1), 16 – 21. DOI: <https://doi.org/10.12691/env-2-1-4>
10. Bhagwanjee, J., and Singh, D. N., **2011**, A Review on Synthesis, Characterization and Industrial Applications of Flyash Zeolites, *Journal of Materials Education*, 33, 65 – 132. https://www.academia.edu/21659710/A_REVIEW_ON_SYNTHESIS_CHARACTERIZATION_AND_INDUSTRIAL_APPLICATIONS_OF_FLYASH_ZEOLITES
11. Ferrarini, S., Cardoso, A. M., Paprocki, A., and Pires, M., **2016**, Integrated Synthesis of Zeolites using Coal Fly Ash: Element distribution in the Products, Washing Waters and Effluent, *Braz. Chem. Soc.*, 27(11), 2034 – 2045. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20160093>
12. Miyaji, F., Murakami, T., and Suyana, Y., **2009**, Formation of linde F zeolite by KOH treatment of coal fly ash, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 117(5), 619 – 622. DOI: <https://doi.org/10.2109/jcersj2.117.619>
13. Santiago, O., Walsh, K., Kele, B., Gardener, E., and Chapman, J., **2016**, Novel pre-treatment of zeolite materials for the removal of sodium ions: potential materials for coal seam gas co-produced wastewater, *Springer Plus*, 5(571), 1 – 16. DOI: <https://doi.org/10.1186/s40064-016-2174-9>
14. Mohammed, A., Abdulrazzak, F., Himdan, T., **2018**, Kinetic Study of Adsorption of Azo Dye from Aqueous solutions by Zeolite and Modified Synthetic Zeolite, *Journal of Materials and Environmental Science*, 9(9), 2652 – 2659. <https://www.jmaterenvironsci.com>
15. Han, Ch., Chen, Ch., Cheng, T., and Xie, X., **2016**, Adsorption of Lead Ions by Linde type F (K) Zeolite, *EDP Sciences*, 67, 1 – 7. DOI: <https://doi.org/10.1051/mateconf/20166707030>
16. Hamadi, A., and Nabih, K., **2018**, Synthesis of Zeolites Materials using Fly Ash and Oil Shale Ash and their Applications in Removing Heavy Metals from Aqueous Solutions, *Journal of Chemistry*, 2018, article ID 6207910, 1 – 13. DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/6207910>
17. Chen, Ch., Ting, Ch., Yisu, S., Yuan, T., **2014**, Adsorption of Cu (II) from Aqueous Solution on Fly Ash based Linde F (K) zeolite, *Iran J. Chem. Chem. Eng.*, 33(3), 29 – 35. http://www.ijcce.ac.ir/article_11328.html
18. Hu, T., Gao, W., Liu X., Zhang, Y., and Meng, Ch., **2017**, Synthesis of zeolites Na-A and Na-X from tablet compressed and calcinated coal fly-ash, *Royal Society of Chemistry*, 4, 1 – 11. DOI: <https://doi.org/10.1098/rsos.170921>
19. Chen, C. and Cheng, T., **2013**, Application of Avrami Equation to Kinetics Analysis of Fly Ash based Linde F (K) Zeolite, *Asian Journal of Chemistry*, 25(4), 1811 – 1813. DOI: <http://dx.doi.org/10.14233/ajchem.2013.13156>
20. Ting, Ch., Chen, Ch, Rong, T., Cheng-Hui, H., and Yuan, T., **2018**, Competitive Adsorption of Cu, Ni, Pb, and Cd from Aqueous Solution Onto Fly Ash-Based Linde F (K) Zeolite, *Iran J. Chem. Chem. Eng. Research*, 37(1), 61 – 72. http://www.ijcce.ac.ir/article_31971.html
21. Makgabutlane, B., Nthunya, L., Musyoka, N., Dladla, B., Nxumalo, E., and Mhlanga, S., **2020**, Microwave-assisted synthesis of coal fly-ash-based zeolites for removal of ammonium from urine, *Royal Society of Chemistry*, 10, 2416 – 2427. DOI: <https://doi.org/10.1039/c9ra10114d>
22. Zhang, Q., Lin, B., Hong, J., and Tang-Chand, Ch., **2017**, Removal of ammonium and heavy metals by cost-effective zeolite synthesized from waste quartz sand and calcium fluoride sludge, *Water Science & Technology*, 75(3), 587 – 597. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2016.508>
23. Nyankson, E., Kwame Efavi, J., Yaya, A, Manu, G., Asare K., Daafuor, J., and Yeboah Abrokwah, R., **2018**, Synthesis and characterization of zeolite-A and Zn-exchanged zeolite-A based on natural aluminosilicates and their potential applications, *Cogent Engineering*, 5, 1 – 23. DOI: <https://doi.org/10.1080/23311916.2018.1440480>