

Síntesis de $z\beta$ a partir de cenizas volantes, utilizadas en liberación controlada de nitratos

Synthesis of $z\beta$ from fly ashes, used in controlled release of nitrates

Jenny Andrea García Barrero^{a, b}
Mery Carolina Pazos Zarama^{a*}
Javier Ramiro Chaparro-Barajas^{a, d}
Deisy Alejandra Fonseca Martínez^a
Esperanza Pavón González^c
María Dolores Alba Carranza^c

Fecha de Recepción: 25.02.2020

Fecha de Aceptación: 29.04.2020

Doi: <https://doi.org/10.19053/01217488.v11.n2.2020.10748>

Resumen

En este trabajo se sintetizó zeolita beta ($Z\beta$) usando cenizas volantes (CV) de la central eléctrica de carbón, Termopaipa, situada en Paipa, Boyacá (Colombia). Las cenizas se utilizaron para extraer el silicio (Si) y aluminio (Al), para lo cual se realizó un pretratamiento ácido seguido de proceso hidrotérmico con NaOH. Para la obtención de la zeolita beta se varió la fuente de silicio y aluminio del gel madre y el tiempo de cristalización, manteniendo una composición nominal igual a $50SiO_2$: $1Al_2O_3$: $25TEAOH$: Na_2O : K_2O : $17H_2O$. En el primer experimento, las CV aportaron la fuente de aluminio, mientras que la fuente de silicio se obtuvo a partir de las CV y sílice fumante. La síntesis hidrotérmica se realizó a $170^\circ C$ durante 40 h, lo cual condujo a la obtención de ZSM-5 junto con una fase secundaria de mordenita. En el segundo experimento, las CV aportaron la fuente de silicio y se requirió la adición de sulfato de aluminio octadecahidratado como fuente de aluminio. La síntesis hidrotérmica se realizó a $170^\circ C$ y 60 h, lo cual condujo a una $Z\beta$ de alta pureza. Las zeolitas se caracterizaron usando DRX, FTIR, SEM y XRF. Las zeolitas se modificaron usando (3-aminopropil) trietóxisilano (APTES) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br). Los resultados muestran que la $Z\beta$ -APTES, con una capacidad de adsorción de 5 mmol $NO_3^-/100g$ tiene el mayor potencial para la aplicación de liberación controlada de fertilizantes.

Palabras clave: Adsorción, cenizas volantes, liberación controlada, nitratos, zeolita beta.

Abstract

In this work, zeolite beta ($Z\beta$) was synthesized using fly ash (CV) from coal-fired Power Plant, Termopaipa, at Paipa, Boyacá (Colombia). The silicon and aluminum were extracted from fly ash, which performed by means an acid pretreatment followed by hydrothermal process with NaOH. To obtain the zeolite beta,

^a Grupo de investigación Desarrollo y Aplicación de Nuevos Materiales - DANUM, Escuela de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

^b Departamento de Química, FFCLRP - Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes 3900, Ribeirão Preto - SP, 14040-901, Brazil.

^c Instituto de Ciencia de los Materiales de Sevilla (CSIC - Universidad de Sevilla), Avda. Américo Vespucio, 49.41092 Sevilla, España.

^d Instituto de Ciencia de los Materiales (CSIC/US), Programa Doctorado en Ciencia y Tecnología de Nuevos Materiales, Universidad de Sevilla, Av. Américo Vespucio s/n 41092 Sevilla, España.

* carolina.pazos@uptc.edu.co

silicon source and aluminum source of gel mother and crystallization time were varied, keeping a nominal composition, so that $50\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 25\text{TEAOH} : \text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} : 17\text{H}_2\text{O}$. In the first experiment, the CV provided the aluminum source, while the silicon source was obtained by CV and fumed silica, which were prepared by hydrothermal synthesis, kept at 170°C for 40 h, which led to obtain ZSM-5 together with a secondary phase of Mordenite. In the second experiment, the CV provided the source of silicon and were necessary the addition of aluminum sulphate octadecahydrate to complete the amount of aluminum source, which were prepared by hydrothermal synthesis, kept at 170°C for 60 h, which led to a phase of beta zeolite ($Z\beta$) highly pure. The zeolitic phases were characterized using DRX, FTIR, and SEM and by XRF. The zeolites were modified using (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES) and hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br). The results show that the zeolite $Z\beta$ -APTES with an adsorption capacity of $5\text{ mmol NO}_3^- / 100\text{g}$ have the mayor potential for controlled fertilizer release.

Keywords: Adsorption, beta zeolite, controlled release, fly ash, nitrates.

1. INTRODUCCIÓN

Alrededor del mundo, las centrales eléctricas que funcionan a base de carbón generan residuos de combustión conocidos como cenizas volantes (CV). Para el año 2013, la American Coal Ash Association reportó que, en Estados Unidos, la cantidad emitida de cenizas fue de 114.7 millones de toneladas [1]; para el año 2017, la masa de cenizas producida fue de 111.3 millones de toneladas, de las cuales tan solo 11 millones de toneladas se usaron en alguna aplicación tecnológica; como aditivo en cementos y yeso sintético para la agricultura [2]. Lo anterior hace prever, que este residuo se está acumulando y que requiere la atención de la comunidad científica, por el alto grado de impacto ambiental.

Desde varias décadas atrás, las investigaciones buscan alternativas potenciales para el reuso de las cenizas volantes; entre tales aplicaciones, se destaca la síntesis de materiales zeolíticos vía tratamiento hidrotérmico, el cual requiere temperaturas relativamente bajas (entre 80 y 100°C) y presión autógena [3]–[6]; en algunos casos, no se requiere de la adición de otros reactivos. Sin embargo, la síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes procedentes de las centrales térmicas está limitada a la composición química, en cuanto a la relación Si/Al; en la mayoría de los casos se obtienen zeolitas tipo NaP1 y X que poseen estructuras con tamaños de poro pequeño (entre 2 y 4 Å) [3], [7]. En este contexto, se puede verificar que son escasas las investigaciones enfocadas en la obtención de zeolitas de poro grande a partir de cenizas volantes; lo cual, es interesante puesto que se incrementa el rango de aplicaciones. En estos casos, síntesis de zeolitas requiere de la adición de fuentes de silicio y aluminio y de la presencia de un agente director de estructura.

Las zeolitas son aluminosilicatos porosos altamente ordenados, con una composición química general igual a , que poseen destacadas propiedades de acidez e intercambio que les permiten extensas aplicaciones industriales y ambientales [6], [8]; en efecto, las zeolitas se aplican como resinas de intercambio iónico, adsorbentes, materiales de relleno y catalizadores [9]. También como adsorbentes para remediación de suelos [8], [10], [11] y fuentes de agua. Además, las zeolitas, se han implementado en sistemas de liberación lenta de fármacos [12] y agroinsumos [13]–[15] como alternativa a los biopolímeros [16], [17]. La zeolita natural utilizada en agroinsumos es la clinoptilolita, la cual posee una estructura de poros de tamaño grande con diámetro de $4\text{--}7\text{ Å}$ [18], formada por canales 2D interconectados.

La clinoptilolita tiene canales tipo A (formados por anillos de 10 miembros, con diámetro de $4.4 \times 7.2\text{ Å}$) y canales tipo B (formado por anillos de 8 miembros, con diámetro de $4.1 \times 4.7\text{ Å}$), los cuales van paralelos entre sí. Los canales tipo C (formado por anillos de 8 miembros, con diámetro de $4.0 \times 5.5\text{ Å}$) intersectan los canales A y B [19], [20] y ajustan el uso de esta zeolita en la formulación de sistemas de liberación controlada de nutrientes de naturaleza aniónica como nitratos (NO_3^-) [20]; para lo cual, el material zeolítico requiere de procesos de funcionalización con cationes orgánicos u organosilanos. Hoy en día se ha llegado a demostrar la efectividad de los aluminosilicatos como sistemas de liberación lenta de agroinsumos, logrando reducir pérdidas por lixiviación, escorrentía y volatilización de nutrientes [21].

En las investigaciones reportadas hasta el momento se utilizan las zeolitas naturales por su bajo

costo y en menor frecuencia se han usado zeolitas sintéticas. El objetivo de este trabajo es obtener zeolita beta ($Z\beta$) a partir de cenizas volantes, procedentes de una central térmica, y evaluar el efecto de la modificación superficial del material zeolítico, usando cationes de hexadecilamonio (HDTMA) y 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES), sobre la capacidad de adsorción del ion nitrato (NO_3^-) para su potencial aplicación en la liberación controlada de fertilizantes, habida cuenta de que la familia de la zeolita β , conformada por aluminosilicatos de fórmula general $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128}]$, posee estructuras constituidas por anillos de 12 miembros (12 tetraedros), una configuración que le confiere un diámetro de poro grande ($7.5 \times 6.0 \text{ \AA}$) [22].

2. METODOLOGÍA

2.1. Pretratamiento cenizas volantes

Las cenizas volantes (C_v) fueron obtenidas de la central eléctrica Termopaipa, estación IV (Boyacá, Colombia). La muestra de cenizas volantes que se utilizó fue proporcionada por Bautista (2017), quien caracterizó previamente el material. Inicialmente se realizó un pretratamiento para la disminución en el contenido de hierro. Para ello, se tomaron 20 g de muestra, la cual fue sometida a un tratamiento ácido con una disolución de HCl 3M y se mantuvo bajo agitación constante (1,200 rpm) por 60 minutos y a temperatura ambiente, conservando una relación cenizas (g): solución (mL) de 1:5 [23]. Concluido el tiempo de agitación, se procedió a filtrar al vacío, se lavó con agua destilada hasta pH 7 y se secó en estufa de secado a 60°C toda la noche, con lo cual se obtuvo el sólido C_a .

2.2. Extracción hidrotérmica

En una segunda etapa, se realizó un proceso de extracción de la mayor cantidad de silicio de la muestra C_a , el cual se usa posteriormente como precursor de la zeolita. Para ello, se mezcló el sólido con una disolución de NaOH 1M conservando una relación solución (mL): cenizas (g) de 6:1 al interior de un recipiente sellado y hermético. Se sumergió el recipiente con dicha mezcla en baño de aceite a temperatura de 90°C , se mantuvo bajo agitación por 24 h y presión autógena [3], [23]. El sólido separado por filtración se lavó tres veces con agua a 80°C , se etiquetó como C_1 .

La solución líquida filtrada que contiene alto contenido de sílice, se neutralizó con una solución de HCl 2M, hasta obtener pH 7. La solución permaneció en reposo por 18 h, tras lo cual ocurre con la formación de un gel, que se separó por centrifugación. Se descartó el sobrenadante, el sólido se secó a 100°C durante 24 h y se lavó dos veces con agua destilada; a este material se denomina S_1 .

2.3. Síntesis hidrotérmica de zeolitas

Se plantearon dos protocolos para la síntesis de la zeolita beta, conservando la composición del gel madre y la metodología propuesta por [24], la cual considera la siguiente composición nominal 50 SiO_2 : $1 \text{ Al}_2\text{O}_3$: 25 TEAOH: Na_2O : K_2O : $17 \text{ H}_2\text{O}$.

En el **método 1**, la muestra S_1 , se utilizó como precursor del óxido de silicio, con base en los resultados de FRX aportando 81.87 % de las moles de silicio y se adicionaron 18.13 % de moles de silicio con sílica fumante (Sigma Aldrich) mientras que el 100 % de las moles de aluminio fueron aportadas por la muestra S_1 (3.08 % de Al). Para el **método 2**, la muestra S_1 se utilizó como el precursor del óxido de silicio (con un contenido de 91.3 % de Si), el aporte de aluminio provino de una fuente comercial ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ al 98 % de LOBA CHEMI), al igual que se usó cloruro de sodio (NaCl al 99.5 % de Panreac), cloruro de potasio (KCl al 99 %, grado reactivo (RD)), hidróxido de tetraetilamonio en solución (TEAOH al 35 % de Sigma Aldrich) e hidróxido de sodio (NaOH al 98 % de Sigma Aldrich).

La síntesis de la zeolita consistió en la preparación de dos soluciones A y B; para la solución A, se disolvió NaCl y KCl con agua destilada en un recipiente de teflón acoplado a un reactor de acero inoxidable, transcurridos 20 min de agitación a 500 rpm se adicionó la fuente de silicio bajo agitación durante 20 min hasta obtener un gel homogéneo. Por otro lado, la solución B consistió en la mezcla de la fuente de aluminio e hidróxido de sodio en agua, esta última se adicionó a la solución A. Se mantuvo bajo agitación constante durante 20 min, obteniendo un gel homogéneo que se llevó a un sistema hidrotermal de 170°C con un tiempo de cristalización de 40 h para el método 1 y 60 h para el método 2.

Al finalizar el tiempo de cristalización el sólido se lavó hasta alcanzar un pH igual a 7, mediante

centrifugado. Posteriormente, se secó a 60 °C y se calcinó a 540 °C por 10 h con una rampa de calentamiento de 8 °C min⁻¹, tras lo cual se obtuvo la zeolita sódica. La zeolita en su forma ácida se obtuvo poniendo en contacto la zeolita sódica con una solución de NH₄Cl 0.2M, en una relación sólido líquido de 1:50, manteniendo agitación constante a 1,200 rpm y 80 °C por 2 h. Luego se centrifugó el sólido a 4,000 rpm, a 4 °C durante 20 min. Esta etapa de intercambio catiónico se repitió tres veces con posterior lavado con agua destilada, para lo cual se suspendió el sólido y se mantuvo en agitación, durante 4 h conservando la relación sólido: líquido de 1:50. Finalmente el sólido se calcinó a 550 °C durante 2 h con rampa de calentamiento de 8 °C min⁻¹ con lo cual se obtuvo la zeolita protonada. La capacidad de intercambio catiónica externa (CICE), se midió por el método de azul de metileno [25], [26]

2.4. Modificación organofílica de los adsorbentes

Para realizar la modificación organofílica de las zeolitas se utilizaron dos procedimientos: intercambio catiónico con hexadecilamonio (HDTMA) y modificación por inserción usando 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES). Para el intercambio con HDTMA, se siguió la metodología propuesta por [27], [28]. El procedimiento consistió en mezclar 1 g de material zeolítico con 50 mL de una solución acuosa de HDTMA-Br (al 99 % de Sigma Aldrich), considerando la capacidad de intercambio catiónico 50, 100, 150 y 200 % siendo esta de 12.3 mmol de Na⁺/100 g y 5.09 mmol de Na⁺/100 g de material para ZB y ZSM-5, respectivamente (CICE). La mezcla zeolita: HDTMA se mantuvo bajo agitación durante 24 h, a temperatura de 80 °C. Posteriormente, el sólido se centrifugó a 4,000 rpm, por 30 min. Se realizaron cuatro lavados con agua destilada y posteriormente se secó a 50 °C. Las muestras se almacenaron para posterior análisis y evaluación. Los sólidos obtenidos se denominan: Al sólido que proviene del **método 1**, ZSM-5- HDTMA y el que proviene del **método 2**, ZB-HDTMA.

Para realizar la funcionalización con 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) se siguió la metodología propuesta por [29]; para ello, se pesaron 0.15 g de zeolita, previamente secada en estufa a 100 °C durante 4 h. El sólido se introdujo en un balón de fondo redondo que contenía 60

mL de tolueno (AppliChem Panreac) y 0.3 mL de APTES (Sigma Aldrich, 98%). Se montó un sistema de reflujo con agitación constante por 12 h. Al finalizar el tiempo programado el sólido en suspensión se separó por centrifugación y se lavó por triplicado con 2-propanol (AppliChem Panreac 99%). Los sólidos obtenidos se denominan al sólido que proviene del **método 1**, ZSM-5- APTES y el que proviene del **método 2**, ZB-APTES.

2.5. Adsorción en lotes

Los estudios de adsorción en lotes se realizaron a 25 °C y presión atmosférica de 73.3 kPa, mezclando 5 mg de zeolita con soluciones sintéticas de nitrato de potasio, a diferentes concentraciones (entre 3-10 mg/L de NO₃⁻), considerando isotermas de ocho puntos para cada material modificado. El tiempo de equilibrio para el proceso de adsorción fue de 24 h. Siguiendo el protocolo recomendado por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM), la cuantificación se hizo por espectrofotometría UV-Vis; concluido el tiempo de agitación se dejó sedimentar y se separó con filtro membrana (0.45 µm); las alícuotas se almacenaron en recipientes de vidrio y finalmente se analizaron a $\lambda = 220$ nm [30].

2.6. Caracterización de materiales

El análisis químico elemental de las muestras C₀, C_a, C₁ y S₁, junto a los materiales zeolíticos obtenidos por el método 1 y método 2, se verificó por fluorescencia de rayos X (FRX) en un equipo Panalytical Minipal 2 PW4025 con fuente de rodio (Rh), empleando 20 kV y 5 µA por 240 s.

Para la identificación de fases cristalinas de las muestras C₀ y C_a se usó difracción de rayos X con radiación CoK_α ($\lambda = 1.79$ Å) y en el rango de registro de 10-80 °2θ. Mientras que para los materiales zeolíticos se usó un difractómetro de polvo marca Bruker modelo D8 Advance con geometría DaVinci, con radiación CuK_{α1} (1.54Å), a 40 kV y tamaño de paso igual a 0.02 °2θ, cada 0.4 s y rango de registro de 5°-35°. Las fases cristalinas se identificaron por medio del programa de acceso libre X'pert High Score.

Los materiales modificados con APTES, se analizaron en un equipo de análisis térmico, modelo evo Setaram, empleando 50 mg de material en rampa de calentamiento de 8 °C min⁻¹, desde

temperatura ambiente hasta 800 °C utilizando una velocidad de flujo de nitrógeno de 30 cm³ min⁻¹. Los materiales zeolíticos y los modificados con HDTMA se analizaron en un equipo FT-IR Nicolet IS 50- Thermo Scientific en el rango de 4,000 cm⁻¹– 400 cm⁻¹. El tamaño de partícula y la morfología de los materiales se analizó en un microscopio electrónico de barrido Zeiss modelo RA-ZEI-001-EVO MA10. Las muestras fueron metalizadas con oro-paladio. Las imágenes se tomaron con aumentos entre 5,000X y 10,000X con potencia de 20 keV.

Finalmente, el área superficial de los materiales zeolíticos, se determinó mediante adsorción-desorción física de N₂ a 77 K en un equipo Micromeritics 3 Flex versión 3.02 con desgasificación en corriente de nitrógeno durante 8h.

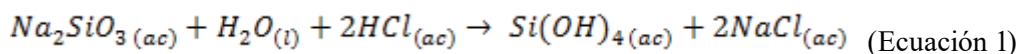
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de las cenizas volantes y productos de extracción

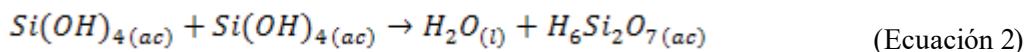
A partir del análisis por FRX de las cenizas volantes iniciales C₀, se encontró que su composición química es mayoritariamente de dióxido de silicio, presente en un 54.6 %, junto con Al₂O₃ en un 25.9 %, como elementos menores se encontró Fe, Na, Ti, Ca y P, como se aprecia en la Tabla 1. En cuando a la composición de las cenizas con

tratamiento ácido, Ca, se observa una disminución del contenido de Fe y Ca del 22.37 % y 47.91 %, respectivamente. Al respecto, en estas cenizas volantes y mediante difracción de rayos X, Bautista *et al.* (2017) identificaron mullita, cuarzo y hematita, en correlación con el análisis químico [31]. La fase mullita surge como una interacción SiO₂–Al₂O₃ a temperaturas mayores de 810 °C; además, en virtud del calentamiento (> 850 °C) también es posible considerar interacciones Fe³⁺-Al₂O₃ que forman fases estables (tipo espinela) [32], que hacen muy difícil la remoción de hierro aún bajo tratamientos con ácidos minerales concentrados [33].

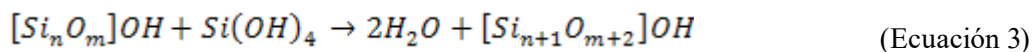
Usando la solución alcalina concentrada y en condiciones hidrotérmicas se solubilizan las fases de dióxido de silicio a silicato de sodio. En esta etapa, la adición de ácido clorhídrico a la solución de silicato de sodio da origen al ácido orto-silícico, ver Ec. (1). El Si(OH)₄ es únicamente estable en fase diluida, por tanto, en un medio con baja fracción de agua una molécula de ácido orto-silícico (H₄SiO₄) se une a una molécula homóloga a través de su grupo hidroxilo (-OH) próximo; la unión sucesiva de estas especies conforman un sol que se identifica en principio por el cambio de tonalidad de translúcido a opaco, posteriormente es formado un gel del ácido poli-silícico, ver Ec. (2) y (3). Lo anterior sería el proceso a partir del cual se obtiene el sólido, S₁.



Reacción de formación de ácido ortosilícico



Reacción de formación de sol



Reacción de formación del gel de ácido polisilícico

En la Tabla 1, se observa la composición química del sólido S₁, se observa el empobrecimiento de los elementos Al, Fe y K, junto con la pérdida total de Na, Ti y Ca, mientras que se destaca su alta composición de silicio (91.3%). Assawasangrat (2016), empleó el mismo procedimiento para la extracción de sílice a partir de cenizas de

cascarilla de arroz y obtuvo un contenido de silicio de 87.8 %. La diferencia en la composición ocurre por la constitución de las cenizas, las cuales en el caso de la cascarilla de arroz contienen material cristalino de tridimita y α-cristobalita que presentan mayor estabilidad frente a la fase mullita, presente en las CV [34].

Tabla 1. Análisis elemental por FRX de las cenizas volantes de la central térmica Termopaipa (Boyacá, Colombia) y productos de extracción.

Muestra	Tratamiento	Composición								
		Si	Al	Fe	Na	Ti	Ca	K	P	S
C ₀		54.6	25.9	8.18	3.4	1.96	1.92	1.8	0.67	0.49
C _a	3 M HCl – 1 h	55.9	25.6	6.35	4.60	2.15	1.00	2.20	0.10	-
S ₁	Producto de extracción	91.3	3.80	0.23				0.78	0.30	0.46

Los resultados de DRX de las cenizas volantes C₀ mostraron que posee las fases cristalinas mullita (M) y cuarzo (C), al igual que el producto de extracción C₁. En el material que resulta del tratamiento alcalino, se observa un mayor “ruido de fondo” en el patrón de difracción, que es característico del proceso de amorfización, como se observa al comparar los difractogramas (ver Figura 1). Sin embargo, cabe destacar la estabilidad química de las fases cristalinas que poseen las CV.

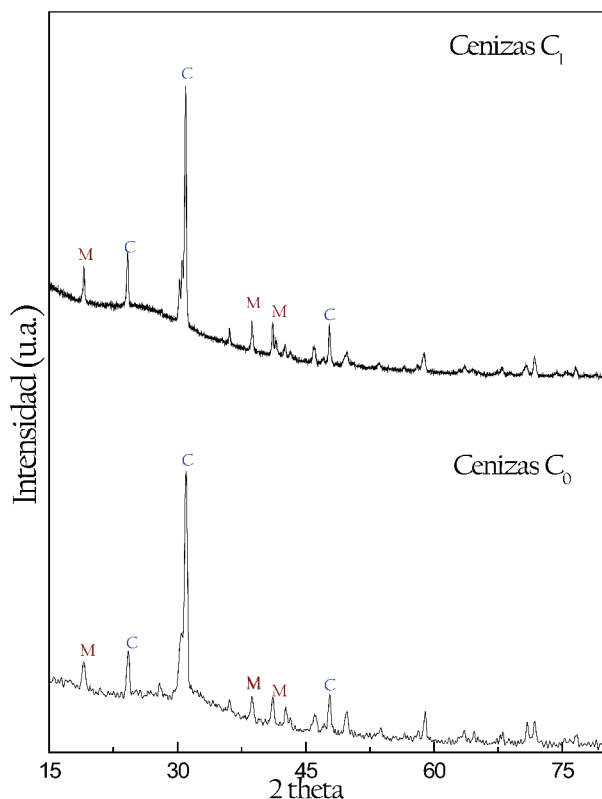


Figura 1. Patrón de difracción de rayos X de las cenizas volantes sin tratamientos (C₀) (Fuente: Bautista *et al.* (2017)), y cenizas, posterior a la extracción hidrotérmica (C₁) con las fases principales mullita (M) y cuarzo (C).

3.2. Caracterización de fases zeolíticas

La Figura 2 muestra los patrones de difracción de rayos X de los materiales sintetizados siguiendo el método 1 y el método 2; los difractogramas se compararon con los patrones de difracción de la base de datos de X’pert (PDF 2 Release 2001). En la Figura 2a y 2b, se muestra el difractograma del material obtenido por el método 1, con agitación y tiempo de cristalización de 40 h, en el que no se adicionó la fuente comercial de aluminio. Se identificó la formación de la fase cristalina de zeolita ZSM-5, representada con las reflexiones que se observan en 7.96°, 8.91°, 14.78°, 23.10°, 23.9° y 24.4° 2θ. También, se observó una fase secundaria asociada a la mordenita, con reflexiones que se observan en la posición de 9.80°, 22.38°, 23.36° y 25.79° 2θ, que corresponden a dicha fase. Así mismo, este resultado concuerda con el espectro infrarrojo obtenido en la Figura 3a, en donde están presentes bandas a 541.4 cm⁻¹ que distinguen dos tipologías, la del bloque A: 5-5 y la del bloque B: 5-3; la señal de 1,220 cm⁻¹ se debe a las vibraciones de tensión asimétrica externas con cadenas de anillos de cinco miembros del enlace Si-O. Se observan señales a 786.4 cm⁻¹ y cercana a los 450 cm⁻¹ que son consecuencia de tensiones simétricas y modos de flexión de los tetraedros aluminosilicato (Si(Al)O₄). El rango que comprende números de onda desde 900-1,100 cm⁻¹ se atribuye a cambios estructurales del tipo sustitucional, que ocurre en estructuras sensibles a cambios de la red; la señal esperada a los 1,080 cm⁻¹ de tensiones asimétricas (Si,Al)—O está desplazada a 1,064 cm⁻¹, situación común cuando hay sustitución dentro de la estructura de Al³⁺ por Fe³⁺ [7, 24, 25].

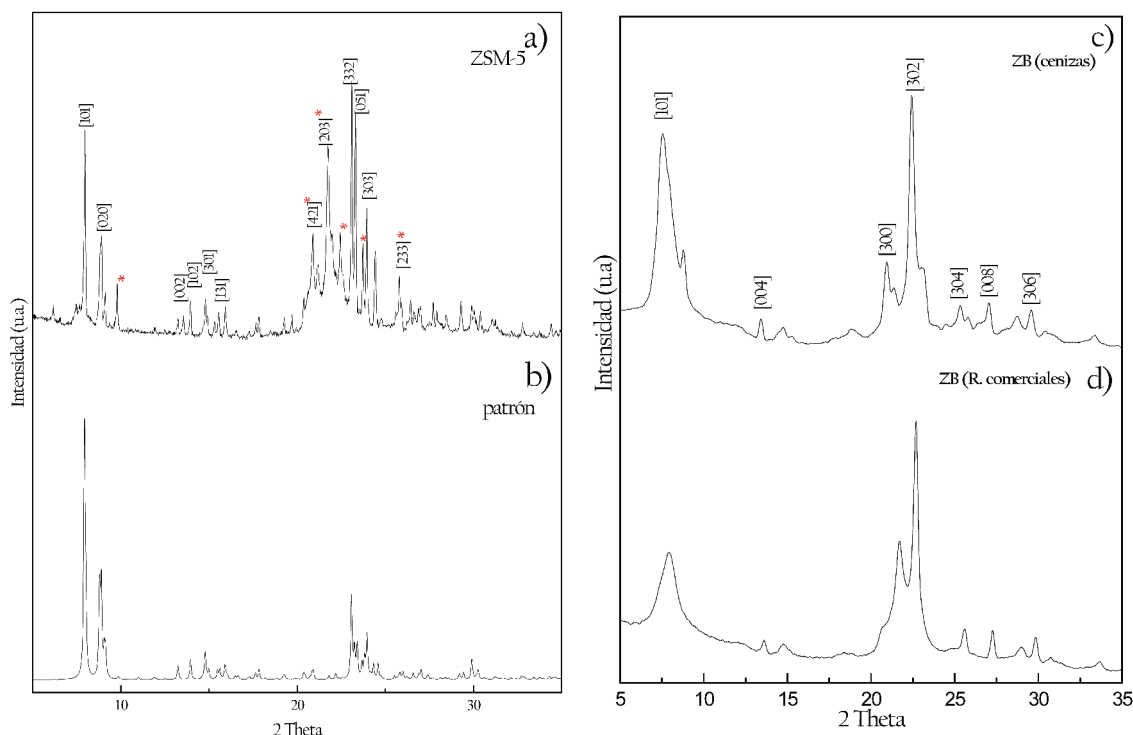


Figura 2. Patrón de difracción de rayos X de: a) Planos cristalográficos de fase ZSM-5 y mordenita (*), b) ZSM-5, c) planos cristalográficos de fase zeolita (Z β), d) Z β obtenida a partir de reactivos comerciales.

En la Figura 2c y 2d, se observa el patrón de difracción correspondiente al material sintetizado por el método 2, con la adición de una fuente comercial de aluminio y tiempo de cristalización de 60 h. Las señales principales de difracción que se observan en 7.6° , 20.9° , 22.4° y 23.2° 2θ , corresponden a los planos cristalinos característicos de la Z β . Se observan algunas diferencias en comparación con Z β obtenida de reactivos comerciales, como son la aparición de hombros adyacentes a las señales de los planos [101] y [300]; sobre este hecho [37], lo asociaron con la mayor proporción del polimorfo B con respecto al polimorfo A. Del mismo modo, este resultado se correlaciona con el espectro infrarrojo, en la Figura 3b donde están presentes señales características a 520 cm^{-1} y 570 cm^{-1} , relacionadas con las fuertes vibraciones de anillos dobles en enlaces externos de la tipología BEA, representado por unidades 5R, 5-5 o caras paralelas de anillos de cinco miembros. La banda de absorción a los 570 cm^{-1} está relacionada con la estructura de cuatro caras 5R plegadas en modo de sobre propias de la tipología de la Z β [37]–[39]. Las señales alrededor de los 500 cm^{-1} están rela-

cionadas con la combinación entre movimientos de vibración y flexión $\text{T}\leftarrow\text{O}\rightarrow\text{T}$, $\text{T}\leftarrow\text{O}\leftarrow\text{T}$ sujetas a desplazamientos que dependen del contenido de aluminio en la red siendo una consecuencia de la diferente longitud de enlace Si—O ($1.62\text{ \AA}$) y Al—O ($1.73\text{ \AA}$) [40].

Adicionalmente, en la Figura 3b, se observa la banda de absorción a 618 cm^{-1} , la cual está asociada a vibraciones de doble anillo para enlaces externos [41] mientras que la banda que se observa a 790 cm^{-1} corresponde a estiramientos simétricos entre el enlace $\text{O}\leftarrow\text{T}(\text{Al}, \text{Si})$ de los enlaces externos. Por su parte, la banda intensa $1,056\text{ cm}^{-1}$ comúnmente se asocia al grado de cristalinidad del material y se asigna a los estiramientos asimétricos ν_{as} de enlaces externos $\text{T}\leftarrow\text{O}\leftarrow\text{T}$. La señal de tensión asimétrica en $1,220\text{ cm}^{-1}$ se produce por estiramientos asimétricos del tetraedro interno TO_4 , vibraciones que son insensibles a cambios estructurales [35]. Por último, hacia $1,627\text{ cm}^{-1}$ se observa la señal característica de tensiones H—O—H de agua y en menor intensidad en el rango de $3,600$ a $3,300\text{ cm}^{-1}$ bandas correspondientes a tensiones de los grupos Si—OH.

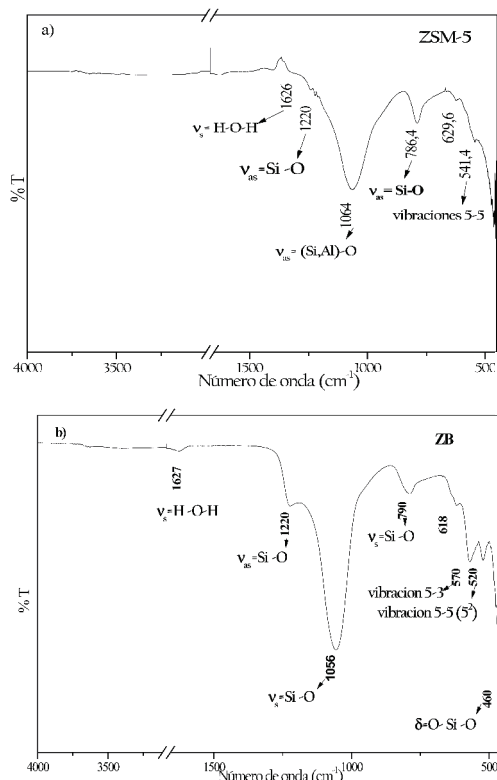


Figura 3. Espectros infrarrojos de: a) ZSM-5 y b) Zβ, sintetizadas a partir de las cenizas volantes de una central térmica de Boyacá (Colombia).

Así mismo, el análisis químico que se aprecia en la Tabla 2 para la zeolita ZSM-5 y Zβ se comparó frente a la composición del precursor de silicio S_1 , en él se pueden ver aquellos elementos en porcentaje menor como el P y S que persisten en las muestras de zeolita. La Zβ presenta ligeramente un mayor porcentaje de aluminio, resultado que es esperado si se tiene en cuenta que en el método 2, se adicionó $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Al mismo tiempo la relación molar Si/Al para la Zβ fue 23.06, en tanto que en la ZSM-5 fue 33.44, mientras que se ha reportado 15.9 [36] y 28.24 Si/Al [42].

Tabla 2. Composición química de materiales zeolíticos sintetizados a partir de la fuente de silicio S_1 analizada por fluorescencia de rayos X.

Muestra	Tratamiento	Composición								
		Si	Al	Fe	Na	Ti	Ca	K	P	S
S_1	Producto de extracción	91.3	3.80	0.23				0.78	0.30	0.46
ZSM-5	170 °C, 40 h	89.1	5.10	0.36					0.10	0.19
Zβ	170 °C, 60 h	90.2	7.50	0.38		0.07			0.10	0.20

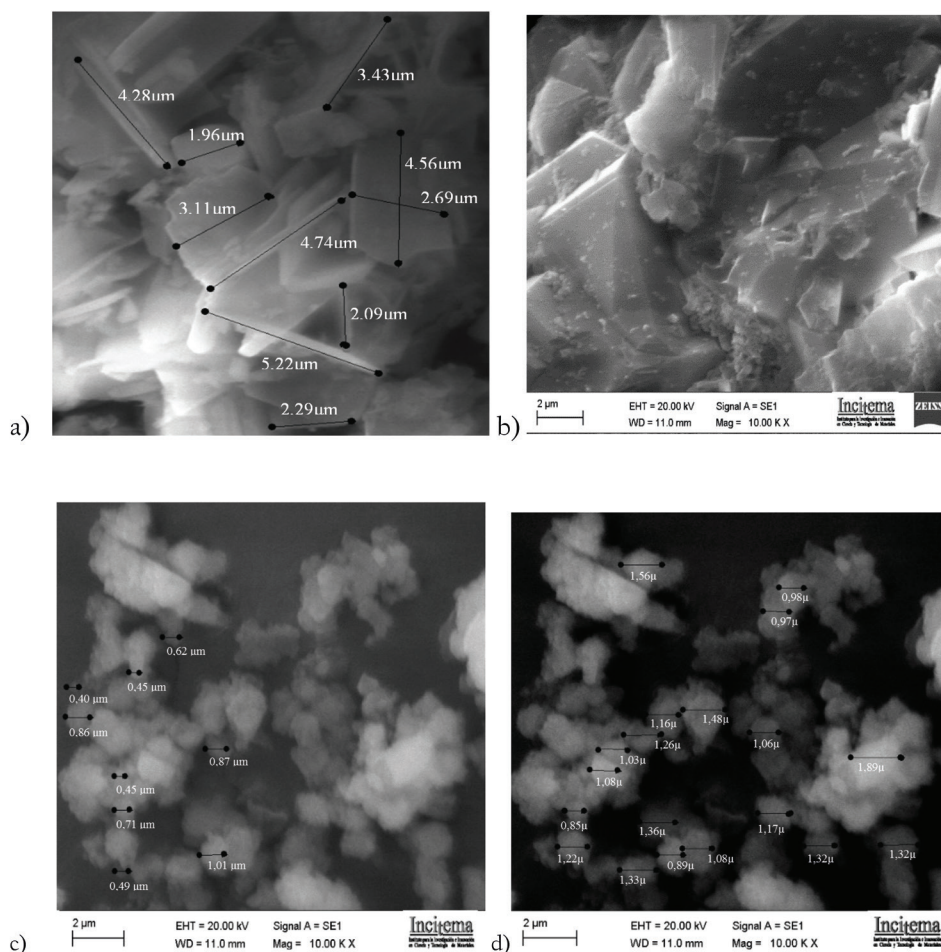


Figura 4. Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) de: a-b) ZSM-5 y c-d) zeolita beta (Zβ).

El análisis morfológico de las zeolitas se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y se presenta en la Figura 4. La zeolita ZSM-5 (Figura 4a y 4b) presenta agregados con morfología de láminas típica de este tipo de material [43], a la vez se observa una segunda fase con apariencia de escamas pudiendo ser atribuida a la fase mordenita, en concordancia con lo observado en DRX. Por su parte, la imagen de SEM de la Figura 4b es de la morfología típica de la zeolita beta con agregados esféricos, como se ha reportado anteriormente [44]. La distribución de área indicó diámetro de partícula entre 1.9-5 μm y 0.05-0.46 μm para la zeolita ZSM-5 y Zβ, respectivamente.

Por otro lado, el análisis de área superficial se realizó por medio de las isothermas de adsorción de N₂, aplicando el método BET. Las isothermas son de tipo IV, según la clasificación de la IUPAC,

tanto para la ZSM-5 como para la Zβ (Figura 5), siendo un rasgo distintivo su bucle de histéresis asociado al fenómeno de condensación capilar que se genera en materiales mesoporosos. El área superficial específica que se obtuvo fue de 592 m² g⁻¹ para la Zβ mientras que la ZSM-5 mostró área superficial específica de 123 m² g⁻¹. Los valores están acordes a lo reportado anteriormente [36]. El área superficial externa mostró ser mayor en la Zβ con 93.4 m² g⁻¹, mientras que en ZSM-5 esta fue de 52.9 m² g⁻¹. El área superficial externa fue de relevancia ya que aquí ocurre la modificación con la molécula orgánica, Zayhalvid *et al.* (2016) reportaron el área superficial externa para la ZSM-5 de 21 m² g⁻¹, siendo dos veces superior a la de esta investigación [45]. El diámetro promedio de los dos materiales mostró estar en un rango de 20-22 Å correspondiente al tipo mesoporoso según la IUPAC.

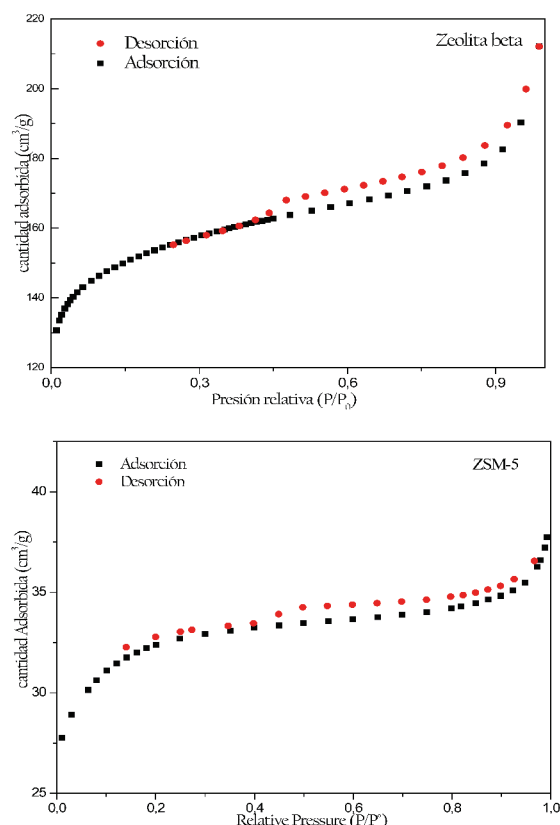


Figura 5. Isotermas de adsorción de N_2 para: a) Z β y b) ZSM-5.

3.3. Modificación superficial y funcionalización

La medida de la capacidad de intercambio catiónico externo (CICE), para las zeolitas fue de 5.10 y 12.3 mmol de Na^+ / 100 g de material, para la Z β y ZSM-5, respectivamente. En la modificación superficial, se evaluó el grado de intercambio con cationes orgánicos y para ello se varió la concentración de HDTMA-Br entre el 50 y 200 %, respecto del valor de CICE. En la Figura 6a se presentan los espectros de infrarrojo de los materiales modificados con HDTMA-Br, donde se observan vibraciones asimétricas y simétricas a $2,950\text{ cm}^{-1}$ y $2,850\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, las cuales son asignadas a enlaces C-H de la cadena alquílica. También se observa las señales característica del agua, entre el rango de los $3,398\text{--}3,200\text{ cm}^{-1}$, asignadas a las tensiones asimétricas en el enlace O-H y $\nu_s = 1,627\text{--}1,620\text{ cm}^{-1}$ del enlace O-H-O, [46].

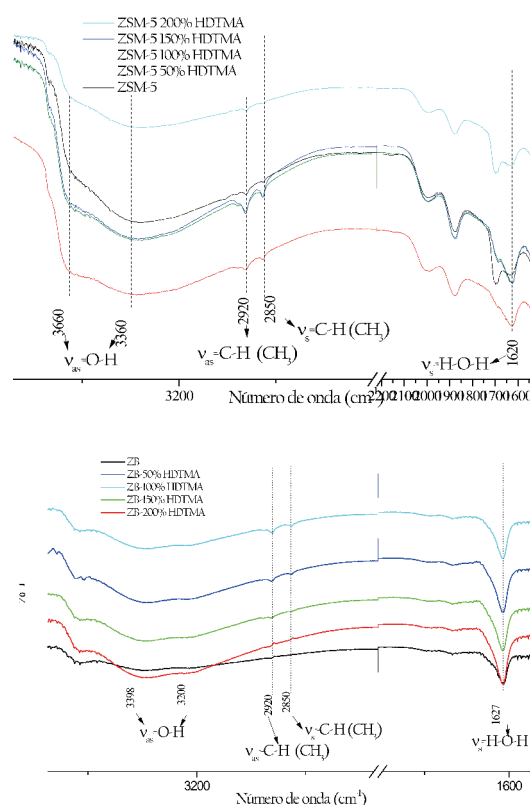


Figura 6. Espectros infrarrojo de los materiales modificados con HDTMA-Br en: a) ZSM-5 y b) Z β .

Los espectros infrarrojo de la Z β (ver Figura 6b) muestran una baja intensidad en las bandas relacionadas a la cadena alquílica, indicando una baja modificación con HDTMA-Br, posiblemente debido a que las condiciones no son favorables para la formación de micelas estables en el medio acuoso, y por lo tanto no se unen a los sitios de intercambio del material. En este contexto, [47] han llegado a la conclusión que el proceso de intercambio y llenado de la superficie externa por el catión orgánico no ocurre de manera homogénea y en su lugar forma una serie de “islas” de doble capa cuya cabeza catiónica actúa como contraión de la superficie de la zeolita. Según este razonamiento, cabe esperar que la organofilización y formación de hemimicelas ocurra aún con una CICE del 50 % y no esté favorecido a concentraciones altas, como se puede observar con una CICE del 200 %. Por esta misma razón, se espera que la superficie del material modificado puede actuar como adsorbentes de cationes, aniones y moléculas orgánicas, un comportamiento ideal si se considera que la aplicación objeto de estudio, son los soportes que permiten la liberación controlada

de fertilizantes, donde se utilizan aniones de nitrato y cationes de potasio, ambos nutrientes de importancia en el crecimiento de los cultivos agrícolas. Así mismo, las señales asociadas a las tensiones asimétricas y simétricas del enlace O-H en el rango de $3,660\text{ cm}^{-1}$ - $3,360\text{ cm}^{-1}$ junto con la señal de $1,620\text{ cm}^{-1}$ persisten, ya que los cationes orgánicos al ser voluminosos no ingresan a la superficie interna del material haciendo inaccesible a los grupos hidroxilo.

La funcionalización de las zeolitas con APTES, se evaluó a partir del análisis termogravimétrico que se presenta en la Figura 7. En los termogramas se observan tres etapas de pérdida de masa para los dos materiales. Para la Z β -APTES, la primera etapa comprende el rango de temperatura entre $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, la cual se atribuye a la pérdida de agua y parte de APTES físicamente adsorbido. La segunda etapa ocurre desde aproximadamente

$190\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, la cual está asociada al APTES que se encuentra formando puentes de hidrógeno sobre la superficie sililada [48], a temperaturas superiores se espera que ocurra la descomposición de las especies de APTES ligadas vía enlace covalente con los grupos Si-OH y Al-OH, presentes en la superficie interna de los materiales. En la ZSM-5-APTES, la segunda etapa comprendió el rango de temperatura entre $187.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $463.1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Los resultados indican una mayor pérdida de masa asociada a la descomposición de la especie orgánica en Z β -APTES (6 %) frente al material ZSM-5-APTES (3.05 %) siendo superada hasta dos veces en el porcentaje de catión orgánico. Este resultado estaría relacionado con un mayor número de grupos -OH en la Z β vs la ZSM-5, puesto que su presencia se requiere para que sea efectiva la funcionalización.[48]

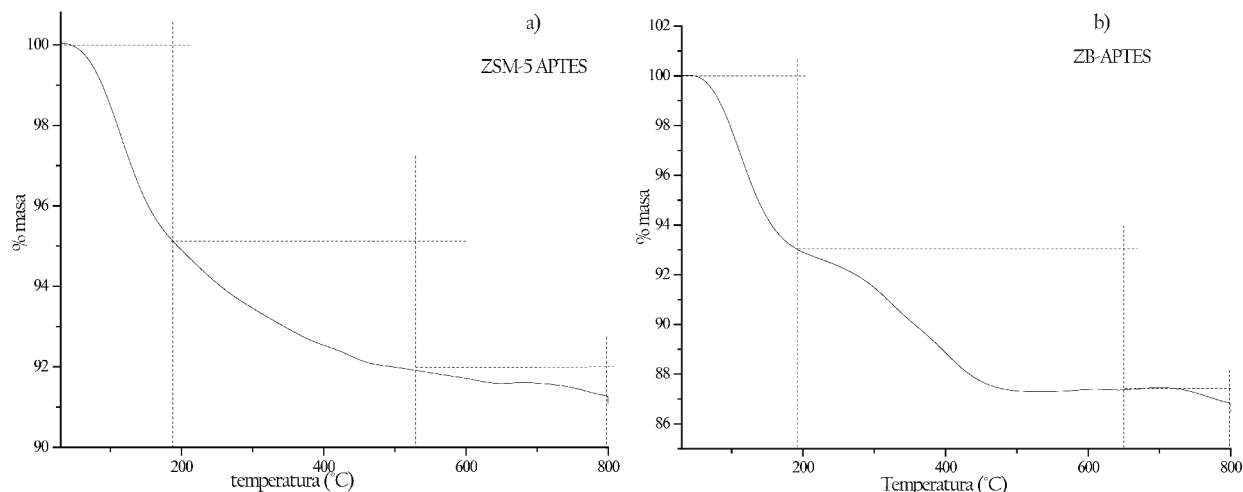


Figura 7. Análisis termogravimétrico de los materiales funcionalizados con APTES en: a) ZSM-5 y b) Z β -APTES.

3.4. Evaluación de la adsorción de nitratos en lotes

La Figura 8 muestra los resultados de adsorción-desorción de NO_3^- de la Z β modificada por intercambio catiónico con HDTMA en 50 % y 100 % de su CICE, donde se observó mayor presencia de los cationes orgánicos. Los resultados muestran que la capacidad de adsorción depende de la cantidad de HDTMA siendo la concentración más favorable la más baja del 50 % de CICE, puesto

que con el 100 % el nivel de adsorción es muy bajo. También se observa el efecto de la concentración inicial sobre la cantidad adsorbida. En el rango de concentraciones estudiado se alcanzó un máximo de $1.5\text{ mmol de NO}_3^-/100\text{ g de material (ZB-HDTMA 50\%)}$ en una concentración inicial de 0.2 mmol L^{-1} . Los datos de desorción indicaron que el material desorbe fácilmente los nitratos, condición importante para la aplicación en sistemas de liberación controlada de fertilizantes.

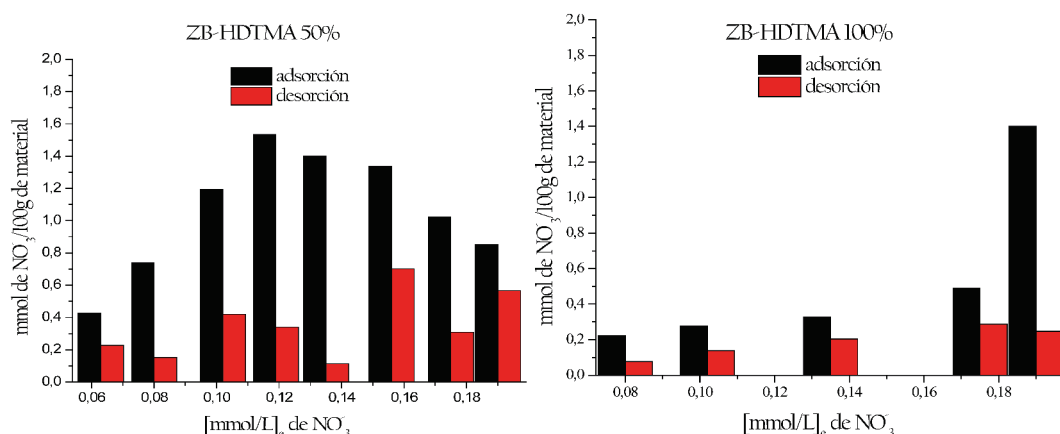


Figura 8. Resultados de adsorción -desorción de NO₃⁻ con ZB-HDTMA al 50% y 100% de su CICE.

Por su parte, el material zeolítico ZSM-5 modificado por intercambio catiónico con HDTMA-Br al 50 % y 150 % de su CICE (Figura 9), mejora la capacidad de adsorción de nitratos con respecto a la Zβ, alcanzando valores de 3 y 2.5 mmol de NO₃⁻/100 g de material, respectivamente. En estos materiales la adsorción aumenta gradualmente con el aumento de la concentración inicial. Con respecto al comportamiento de desorción, el

material ZSM-5, se observa la desorción parcial del contenido de nitratos siendo potencialmente más favorable para la aplicación puesto que se libera más lentamente. En este conjunto de materiales se esperaría la siguiente relación con respecto a la liberación controlada de nitratos: ZSM-5-HDTMA 150 % > ZSM-5-HDTMA 50 % > ZB-HDTMA 50 % > ZB-HDTMA 100 %.

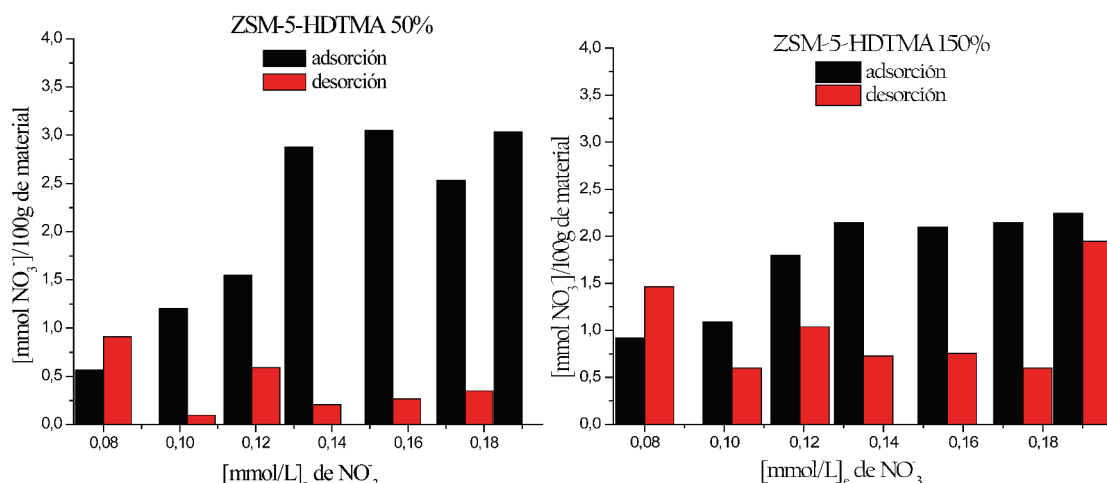


Figura 9. Isotermas de adsorción -desorción de NO₃⁻ con ZSM-5-HDTMA al 50% y 150% de su CICE.

Estos resultados se pueden correlacionar con la medida de la capacidad de intercambio catiónico de cada material, donde quedó en evidencia la superación de la CICE de ZSM-5 frente a Zβ a casi el doble de su valor, por lo que es razonable esperar una tendencia del mismo orden de magnitud al momento de adsorber el anión NO₃⁻; esta relación se muestra en la Tabla 3.

En la Figura 10 se representa los resultados de adsorción-desorción de nitratos evaluados con

las zeolitas modificadas con APTES. Se puede observar que la zeolita beta-APTES muestra una mayor capacidad de adsorción en comparación con la ZSM-5 APTES, con un valor de 4.75 mmol/100 g de material y 2.6 mmol/100 g de material, respectivamente. El comportamiento de desorción también indica que la liberación de nitratos ocurre con facilidad para todo el rango de concentraciones analizado en los dos materiales.

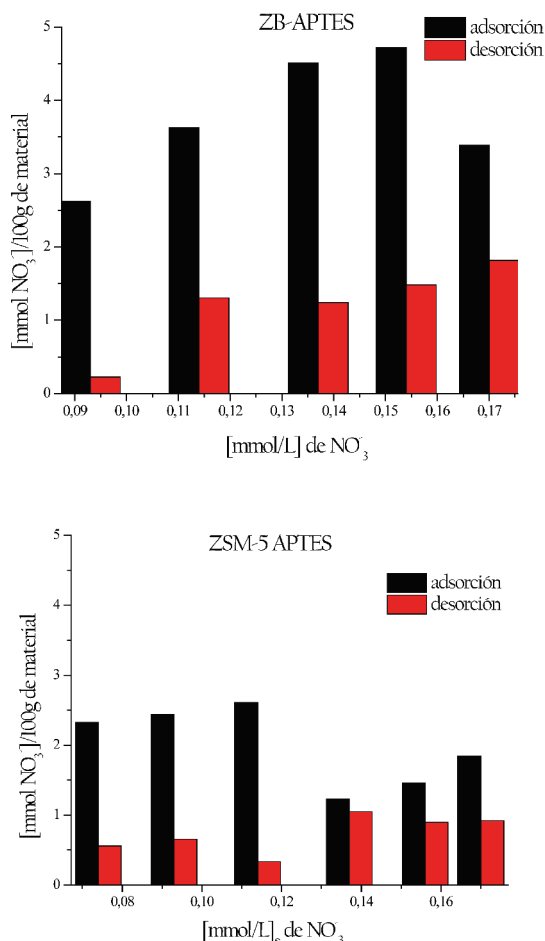


Figura 10. Resultados de adsorción -desorción de NO_3^- con ZB-APTES y ZSM-5-APTES.

Tabla 3. CICE y capacidades de adsorción de materiales zeolíticos.

Referencia	Material	CICE (mmol de Na^+ /100 g de material)	mmol de NO_3^- /100 g de material
Esta investigación	ZSM-5 HDTMA	12.3	2.5-3.0
Esta investigación	ZB-APTES	5.1	4.8
Mosgawan y col. (2011)	Clinoptilolita-HDTMA Esmectita	23.0	20.1
		41.0	38.0
Barezy y col. (2014)	Mordenita, ferrierita, Clinoptilolita	4.0 4.0 y 10.0	No reporta
Meghdadi y col. (2018)	Sedimentos (Caolinita, esmetita e illita)	No reporta	0.9-1.0
Viglasová y col. (2018)	Biocarbón-montmorillonita	No reporta	8.1

Respecto a la interacción de la zeolita modificada con HDTMA y los iones nitrato se espera que ocurra vía intercambio aniónico, en donde el contraión inicial Br^- es desplazado por el anión NO_3^- de mayor afinidad a la cabeza polar del surfactante catiónico. Esta afinidad está sustentada en la regla de *afinidad de agua equivalente*, dicho modelo predice que la afinidad aumenta en aquellos iones cuya relación de radio iónico entre catión/anión se aproxime a 1 con tendencia a un ΔH_s creciente, así mismo, se distingue dos tipos de iones según la fortaleza de interacción con el medio acuoso; los iones cosmótopos de tamaño relativamente pequeño manifiestan una estrecha unión con el agua mostrando entropía de hidratación negativa ($\Delta S < 0$), mientras que los iones caótopos cuentan con una interacción desfavorable con moléculas de agua, irrumpiendo la estructura local del agua por lo que desvían la entropía a valores positivos ($\Delta S > 0$ y por tanto, existe mayor probabilidad de coalescencia entre caótopo-caótopo. La correlación del radio iónico a medida que este crece con tendencia a un comportamiento caótopo muestra la siguiente relación $\text{SCN}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. Considerando que el grupo alquilamonio es del tipo caotrópico, se espera que se formen pares iónicos más estables con aniones del mismo tipo, es decir, formará pares iónicos más estables con el NO_3^- que con el Br^- [49], [50]).

Los materiales funcionalizados con APTES que exhiben grupos propilamonio en la superficie, tienen al grupo amonio cumpliendo el rol de intercambiador iónico, que está en compensación de carga con el anión cloruro proveniente del tratamiento con HCl. El proceso de adsorción se desarrolla mediante desplazamiento del ion cloruro por el ion nitrato y justificado por la *regla de afinidad de agua equivalente*, donde el grupo amonio con tendencia a un ion del tipo caotrópico sigue una mayor afinidad del orden $\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. [51]

Los materiales de esta investigación presentaron CICE superior a materiales reportados en la literatura como los que se muestran en la Tabla 3, como la mordenita, ferrierita y clinoptilolita [27] esta última superada únicamente por la ZSM-5, mientras que la adsorción de nitratos fue superior en la Z β -APTES frente a materiales naturales como la caolinita, esmectita e illita [52] aunque no supera materiales como clinoptilolita-HDTMA y esmectita [27] o biocarbón-montmorillonita [53] sí presenta un mejor resultado en la relación CICE/mmol de NO_3^- adsorbidos, lo que indica un máximo aprovechamiento de grupos hidroxilo del material para la funcionalización.

4. CONCLUSIONES

Se logró la síntesis de dos zeolitas de poro grande, Zeolita ZSM-5 y Z β obtenidas a partir de cenizas volantes de la central térmica Termopaipa de Boyacá (Colombia), siendo determinantes para su obtención el tiempo de cristalización y la composición del gel madre.

Se logró obtener un material altamente cristalino del tipo Z β a partir de sílice extraída desde las cenizas volantes y la adición de sulfato de aluminio octadecahidratado como fuente de aluminio, bajo unas condiciones de síntesis hidrotérmica de 170 °C y 60 h.

Se determinó que la modificación de la Z β se vio favorecida por la de tipo inserción con APTES, debido a la presencia en mayor proporción de grupos silanol en la superficie, que le permitió incorporar el aminopropiltrietoxisilano, en una cantidad dos veces superior (6 %) con respecto a la zeolita ZSM-5 (3.05 %). Lo cual se reflejó en la capacidad máxima de adsorción de nitratos siendo para la Z β de 4.75 mmol/100 g de material y 2.6 mmol/100 g de material para ZSM-5.

Se determinó que la característica fisicoquímica de capacidad de intercambio catiónico externo (CICE) de las zeolitas resultó ser la propiedad más influyente en la adsorción-desorción de nitrato.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. R. & T. B. Association, "Production and Use of Coal Combustion Products in the U.S. - Market Forecast Through 2033," 2015.
- [2] T. H. Adams, "Coal Ash Recycling Reaches Record 64 Percent Amid Shifting Production and Use Patterns," 2018.
- [3] A. Alastuey, A., Hernández, E., Lopez-Soler, A., & Plana, F, Querol, X., Moreno, N., Umaña, J. "Synthesis of zeolites from coal fly ash : an overview," International Journal of Coal Geology vol. 50, pp. 413–423, 2002.
- [4] A. M. Cardoso, M. B. Horn, L. S. Ferret, C. M. N. Azevedo, and M. Pires, "Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment," Journal of Hazardous Materials., vol. 287, pp. 69–77, Apr. 2015,
- [5] D. Ferney and M. Huertas, "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS A PARTIR DE CENIZAS VOLANTES DE CARBÓN," (Bachelor's thesis).Universidad de Ciencias aplicadas y ambientales, 2016.
- [6] Z. J. Zhang, J. L. Li, H. Y. Li, H. Wang, J. Zhu, and Q. He, "Dynamic formation of zeolite synthesized from fly ash by alkaline hydrothermal conversion," Waste Management & Research., vol. 31, no. 11, pp. 1160–1169, 2013.
- [7] K. T. Thomson, "Handbook of Zeolite Science and Technology. Edited by Scott M. Auerbach (University of Massachusetts, Amherst), Kathleen A. Carrado (Argonne National Laboratory), Prabir K. Dutta (The Ohio State University). Marcel Dekker, Inc.: New York, Basel. 2003," 2004.
- [8] D. W. Ming and E. R. Allen, "Use of natural zeolites in agronomy, horticulture, and environmental soil remediation," Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 45, pp. 618–654, 2001.

- [9] J. Jae, Tompsett, G. A., Foster, A. J., Hammond, K. D., Auerbach, S. M., Lobo, R. F., & Huber, G. W., "Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion," *Journal of Catalysis*, vol. 279, no. 2, pp. 257–268, 2011.
- [10] H. Lin, Q. Zheng, Y. Dong, X. Jin, X. Zhang, and Q. Liu, "Effect of modification and regulation on physicochemical properties of clinoptilolite, as well as nitrogen and phosphates removal performance," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 93, no. 5, pp. 825–831, 2015.
- [11] S. Wang and H. Wu, "Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, no. 3, pp. 482–501, 2006.
- [12] S. Sood, V. K. Gupta, S. Agarwal, K. Dev, and D. Pathania, "Controlled release of antibiotic amoxicillin drug using carboxymethyl cellulose-cl-poly(lactic acid-co-itaconic acid) hydrogel," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 101, pp. 612–620, Aug. 2017.
- [13] A. K. Bansiwali, S. S. Rayalu, N. K. Labhasetwar, A. A. Juwarkar, and S. Devotta, "Surfactant-modified zeolite as a slow release fertilizer for phosphorus," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 54, no. 13, pp. 4773–4779, 2006.
- [14] S. A. A. Nakhli, M. Delkash, B. E. Bakhshayesh, and H. Kazemian, *Application of Zeolites for Sustainable Agriculture: a Review on Water and Nutrient Retention*, vol. 228, no. 12. Water, Air, & Soil Pollution, 2017.
- [15] A. Rashidzadeh, A. Olad, D. Salari, and A. Reyhanitabar, "On the preparation and swelling properties of hydrogel nanocomposite based on Sodium alginate-g-Poly (acrylic acid-co-acrylamide)/Clinoptilolite and its application as slow release fertilizer," *Journal of Polymer Research*, Res., vol. 21, no. 2, 2014.
- [16] Á. P. Sánchez Cepeda, "Preparación y caracterización de membranas poliméricas electrohiladas de policaprolactona y quitosano para la liberación controlada de clorhidrato de tiamina," *Ciencia En Desarrollo*, vol. 7, no. 2, p. 133, 2016.
- [17] C. Tejada, A. Herrera, and E. Ruiz, "Utilización de biosorbentes para la remoción de níquel y plomo en sistemas binarios," *Ciencia En Desarrollo*, vol. 7, no. 1, pp. 31–36, 2016.
- [18] B. Jha and D. N. Singh, "Conventional Methods for Synthesis of Fly Ash Zeolites," pp. 33–51. Springer, Singapore. 2016.
- [19] M. A. Hernández, L. Corona, and F. Rojas, "Adsorption characteristics of natural erionite, clinoptilolite and mordenite zeolites from Mexico," *Adsorption*, vol. 6, no. 1, pp. 33–45, 2000.
- [20] K. Ramesh, D. D. Reddy, A. K. Biswas, and A. S. Rao, "Zeolites and Their Potential Uses in Agriculture," *Advances in Agronomy*, vol. 113, pp. 215–236, 2011.
- [21] S. Bakhtiary, M. Shirvani, and H. Shariatmadari, "Adsorption-desorption behavior of 2,4-D on NCP-modified bentonite and zeolite: Implications for slow-release herbicide formulations," *Chemosphere*, vol. 90, no. 2, pp. 699–705, 2013.
- [22] J. G. R. Muñiz, A. M. Ramírez, J. M. A. Robles, P. G. Melo, J. C. E. Bocardo, and A. M. M. Martínez, "Synthesis and characterization of high silica zeolites from coal fly ash (CFA): Two cases of zeolite syntheses from the same waste material" *Latin Am. Appl. Res.*, vol. 40, no. 4, pp. 323–328, 2010.
- [23] P. Assawasangrat, S. Neramittagapong, W. Pranee, and P. Praserttham, "Methanol conversion to dimethyl ether over beta zeolites derived from bagasse fly ash," *Energy Sources, Part A Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 38, no. 20, pp. 3081–3088, 2016.
- [24] M. A. Cambor, A. Mifsud, and J. Pérez-Pariente, "Influence of the synthesis conditions on the crystallization of zeolite Beta," *Zeolites*, vol. 11, no. 8, pp. 792–797, 1991.
- [25] R. K. Taylor, "Cation exchange in clays and mudrocks by methylene blue," *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 35A, no. February 1984, pp. 195–207, 1985.
- [26] P. Till and G. W. Brindley, "Methylene Blue Absorption By Clay Minerals. Determina-

- tion Of Surface Areas And Cation Exchange Capacities (Clay-Organic Studies Xviii),” *Clays and Clay Minerals*. 18(4), 203-212, 1970.
- [27] K. Barczyk, W. Mozgawa, and M. Król, “Studies of anions sorption on natural zeolites,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 133, pp. 876–882, 2014.
- [28] Z. Li, “Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 61, no. 1–3, pp. 181–188, 2003.
- [29] K. N. Barquist, “Synthesis and environmental adsorption applications of functionalized zeolites and iron oxide / zeolite composites,” PhD (Doctor of Philosophy) thesis, University of Iowa. pp. 1–86, 2009.
- [30] IDEAM, “Nitrato en Agua por Espectrofotometría ultravioleta,” Republica de Colombia, 2007.
- [31] W. A. Bautista-Ruiz, M. Díaz-Lagos, and S. A. Martínez-Ovalle, “Caracterización de las cenizas volantes de una planta termoeléctrica para su posible uso como aditivo en la fabricación de cemento,” *Revista de Investigación, Desarrollo e Innovación*, vol. 8, no. 1, p. 135, 2017.
- [32] A. M. Segadaes, “Use of phase diagrams to guide ceramic production from wastes,” *Advances in Applied Ceramics*, vol. 105, no. 1, pp. 46–54, 2006.
- [33] J. A. Morales Morales, “Synthesis of hematite α -Fe₂O₃ nano powders by the controlled precipitation method,” *Ciencia En Desarrollo*, vol. 8, no. 1, pp. 99–107, 2017.
- [34] P. Sharma, P. Rajaram, and R. Tomar, “Synthesis and morphological studies of nanocrystalline MOR type zeolite material,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 325, no. 2, pp. 547–557, 2008.
- [35] J. H. C. van Hooff and J. W. Roelofsen, “Chapter 7 Techniques of Zeolite Characterization,” In *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 58, pp. 241–283, Jan. 1991.
- [36] C. Manrique, A. Guzmán, J. Pérez-Pariente, C. Márquez-Álvarez, and A. Echavarría, “Effect of synthesis conditions on zeolite Beta properties and its performance in vacuum gas oil hydrocracking activity,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 234, pp. 347–360, 2016.
- [37] Corma, A., Moliner, M., Cantín, Á., Díaz-Cabañas, M. J., Jordá, J. L., Zhang, D., Sun, J., Jansson, K., Hovmöll, S. & Zou, X. “Synthesis and structure of polymorph B of Beta zeolite,” *Chemistry of Materials*. 20(9), 3218-3223.
- [38] T. Ikuno, Chaikittisilp, W., Liu, Z., Iida, T., Yanaba, Y., Yoshikawa, T., ... & Okubo, T., “Structure-Directing Behaviors of Tetraethylammonium Cations toward Zeolite Beta Revealed by the Evolution of Aluminosilicate Species Formed during the Crystallization Process,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 45, pp. 14533–14544, 2015.
- [39] C. J. Van Oers, Góra-Marek, K., Sadowska, K., Mertens, M., Meynen, V., Datka, J., & Cool, P., “In situ IR spectroscopic study to reveal the impact of the synthesis conditions of zeolite β nanoparticles on the acidic properties of the resulting zeolite,” *Chemical Engineering Journal*. vol. 237, pp. 372–379, 2014.
- [40] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, and P. K. Dutta, *Handbook of zeolite science and technology*. M. Dekker, 2003.
- [41] M. B. Park, S. H. Ahn, C. P. Nicholas, G. J. Lewis, and S. B. Hong, “Charge density mismatch synthesis of zeolite beta in the presence of tetraethylammonium, tetramethylammonium, and sodium ions: Influence of tetraethylammonium decomposition,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 240, pp. 159–168, 2017.
- [42] H. Kalipçılar and A. Çulfaz, “Template-free synthesis of ZSM-5 type zeolite layers on porous alumina disks,” *Turkish Journal of Chemistry*, vol. 31, no. 2, pp. 233–242, 2007.
- [43] P. Losch, Hoff, T. C., Kolb, J. F., Bernardon, C., Tessonnier, J. P., & Louis, B., “Mesoporous ZSM-5 Zeolites in Acid Catalysis: Top-Down vs. Bottom-Up Approach,” *Catalysts*, vol. 7, no. 8, p. 225, Jul. 2017.
- [44] M. C. Pazos Zarama, “contribución a la síntesis hidrotérmica de zeolita beta y sus

- posibles modificaciones con galio,” Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia, 2004.
- [45] R. Zayhalvid, C. Tovar, C. Milena, and D. Djaouadi, “Síntesis y Caracterización de zeolitas con estructura jerárquica de poros como potenciales materiales para la generación de aromáticos” Tesis de Maestría. Universidad Central de Venezuela. 2016.
- [46] W. Mozgawa, M. Król, and T. Bajda, “IR spectra in the studies of anion sorption on natural sorbents,” *Journal of Molecular Structure.*, vol. 993, no. 1–3, pp. 109–114, 2011.
- [47] H. N. Tran, P. Van Viet, and H. P. Chao, “Surfactant modified zeolite as amphiphilic and dual-electronic adsorbent for removal of cationic and oxyanionic metal ions and organic compounds,” *Ecotoxicology and Environmental Safety.*, vol. 147, no. June 2017, pp. 55–63, 2018.
- [48] P. Yua, Southon, P. D., Liu, Z., Green, M. E., Hook, J. M., Antill, S. J., & Kepert, C. J., “Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with Y -Aminopropyltriethoxysilane,” *The Journal of Physical Chemistry C.*, vol. 112, pp. 15742–15751, 2008.
- [49] V. Mazzini and V. S. J. Craig, “Volcano Plots Emerge from a Sea of Nonaqueous Solvents: The Law of Matching Water Affinities Extends to All Solvents,” *ACS Central Science*, vol. 4, no. 8, pp. 1056–1064, 2018.
- [50] Y. Shi and T. Beck, “Deconstructing Free Energies in the Law of Matching Water Affinities,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 121, no. 9, pp. 2189–2201, 2017.
- [51] D. Borja Fernández, “Series liotrópicas en la Química Macromolecular,” *Anales de Química*, vol. 112, no. 2, pp. 79–94, Jun. 2016.
- [52] A. Meghdadi, “Characterizing the capacity of hyporheic sediments to attenuate groundwater nitrate loads by adsorption,” *Water Research.*, vol. 140, pp. 364–376, 2018.
- [53] E. Viglašová., Galamboš, M., Danková, Z., Krivosudský, L., Lengauer, C. L., Hood-Nowotny, R., ... & Briančin, J. “Production, characterization and adsorption studies of bamboo-based biochar/montmorillonite composite for nitrate removal,” *Waste Management*, vol. 79, pp. 385–394. 2018.

