



Revista Boliviana de Química

ISSN: 0250-5460

ISSN: 2078-3949

revbolquim@outlook.com

Universidad Mayor de San Andrés

Bolivia

Rodríguez Valdivia, Marcelo; Guzmán Ale, Rivalino; Huamán Gutiérrez, Martha  
APLICACIÓN DE UN DISEÑO EXPERIMENTAL EN LA SÍNTESIS  
HIDROTERMAL DE ZEOLITA Gis-NaP A PARTIR DE RESIDUOS DE LADRILLO  
Revista Boliviana de Química, vol. 38, núm. 4, 2021, Octubre-Noviembre, pp. 133-147  
Universidad Mayor de San Andrés  
La Paz, Bolivia

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=426369860001>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica Redalyc

Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal  
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso  
abierto



## APLICACIÓN DE UN DISEÑO EXPERIMENTAL EN LA SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE ZEOLITA Gis-NaP A PARTIR DE RESIDUOS DE LADRILLO

Received 02 28 2021  
 Accepted 10 20 2021  
 Published 10 30 2021

Vol. 38, No.4, pp. 133-147, Sep./Oct.2021  
 Revista Boliviana de Química

38(4), 133-147, Sep./Oct. 2021  
 Bolivian Journal of Chemistry  
 DOI: 10.34098/2078-3949.38.4.1



Full original article

Peer-reviewed

Marcelo Rodríguez Valdivia\*, Rivalino Guzmán Ale, Martha Huamán Gutiérrez

Escuela 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/>

**Keywords:** Brick waste, Cation exchange capacity, Gis-NaP zeolite, Factorial experimental design, Hydrothermal synthesis.

**Palabras clave:** Residuos de ladrillo, Capacidad de intercambio catiónico, Zeolita Gis-NaP, Diseño experimental factorial, Síntesis hidrotérmica.

### ABSTRACT

This article reports the results of an investigation carried out to obtain a zeolitic material of the Gis-NaP type with a high capacity to exchange cations using brick waste. The hydrothermal synthesis was carried out in a stainless steel reactor using activating NaOH solutions at concentrations of 2.0, 2.5 and 3.0 M, activation temperatures of 100, 120 and 140°C and activation times of 7, 8 and 9 hours. The product obtained was characterized by X-ray Fluorescence, Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction and cation exchange capacity (CEC).

The obtained results showed that the hydrothermal synthesis at the condition of 140°C/2M/7hours, zeolite Gis-NaP with a cation exchange capacity equal to 163.5 meq/100g is obtained. The statistical analysis applying a factorial experimental design, indicated that the main factors with a great effect on the cation exchange capacity (CEC) are the activation temperature and the interaction between it and the concentration of the activating solution, with a degree of significance of 0.049250 and 0.056631 for a confidence level of 90.82%. An empirical and validated mathematical



model was developed by applying the ANOVA analysis that considers the interaction effects of all the factors and it was optimized by applying the response surface methodology.

\*Correspondent author: [mrodriguezv@unsa.edu.pe](mailto:mrodriguezv@unsa.edu.pe)

## RESUMEN

El presente artículo reporta los resultados de una investigación efectuada a fin de obtener material zeolítico del tipo Gis-NaP con alta capacidad de intercambiar cationes utilizando residuos de ladrillos. La síntesis hidrotermal se realizó en un reactor de acero inoxidable utilizando soluciones activantes de NaOH a concentraciones de 2.0, 2.5 y 3.0 M, temperaturas de activación de 100, 120 y 140°C y tiempos de activación de 7, 8 y 9 horas. El producto obtenido se caracterizó mediante, Fluorescencia de rayos X, Microscópico Electrónico de barrido (SEM), Difracción de rayos X, y la capacidad de intercambio catiónico (CIC).

Los resultados obtenidos mostraron que para la prueba de conversión hidrotermal a la condición de 140°C/2M/7horas, se obtiene zeolita sintética Gis- NaP con una capacidad de intercambio catiónico igual a 163.5 meq/100g. El análisis estadístico aplicando un diseño experimental factorial, indicó que los principales factores con gran efecto sobre la capacidad de intercambio catiónico (CIC) son la temperatura de activación y la interacción entre ésta y la concentración de la solución activante, con un grado de significancia de 0.049250 y 0.056631 para un nivel de confianza de 90.82%. Se desarrolló un modelo matemático empírico y validado aplicando el análisis ANOVA que considera los efectos de interacción de todos los factores y que fue optimizado aplicando la metodología de superficie de respuesta.

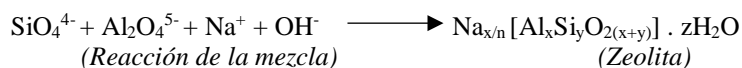
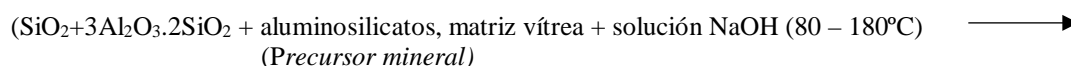
## INTRODUCCIÓN

A nivel del mundo, la industria de la construcción representa una actividad económica muy importante en el desarrollo de cada país. A parte de consumir miles de toneladas de recursos naturales no renovables, genera grandes cantidades de desechos y cuya disposición genera un impacto al medio ambiente [1].

Dentro de estos desechos, se encuentra los ladrillos hechos de arcilla y que representa un gran volumen y que va aumentando rápidamente debido a la gran necesidad de vivienda por parte de la población [2]. A fin de cumplir con las regulaciones ambientales, muchas investigaciones y publicaciones han planteado su gestión y reutilización como agregados para concretos, para geotextiles, para estabilización de suelos, pavimentos flexibles, etc., [3, 4], con el fin de reducir la cantidad de desechos que son transferidos a los vertederos [5].

Las zeolitas son materiales microporosos conformadas por estructuras cristalinas tetraédricas de alúmina ( $\text{AlO}_4$ ) y silica ( $\text{SiO}_4$ ) que dan origen a una red tridimensional unidas por átomos de oxígeno [6]. Son ampliamente usadas para el control de la contaminación debido a su alto rendimiento y a su bajo costo de producción [7]. La zeolita sintética NaP con tipo de estructura Gismondine (GIS) posee una alta capacidad de intercambio catiónico y por su pequeño tamaño de poro es ampliamente utilizada en separación de gases, eliminación de metales pesados, amonio, elementos radiactivos, tratamiento de agua de mar, ablandamiento del agua, suavizante de agua en la industria de los detergentes [8, 9].

El proceso de síntesis hidrotermal (tratamiento hidrotermal), consiste de tres etapas: disolución, condensación y cristalización. El proceso de transformación de un precursor mineral en zeolita podría ser representado de la siguiente manera [10, 11]:



Donde x (entre 2 a 10), z, y (entre 2 a 7); son números enteros correspondientes a la celdilla unidad. El Na es un catión metálico con valencia n=1.



Diversos autores definen que las variables o factores a considerar para obtener zeolitas vía conversión hidrotermal son la temperatura, tiempo de reacción y la concentración de NaOH y que la aplicación de un diseño experimental permite analizar mejor el efecto de estos factores sobre una respuesta y busca la optimización del proceso de síntesis [12].

En el presente trabajo de investigación se propone la síntesis de zeolita tipo Gis-NaP empleando los residuos de ladrillo provenientes de la demolición de edificios debido a los importantes contenidos de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que presenta [13], y que posibilitan la aplicación de un tratamiento hidrotermal con éxito. Se busca además evaluar estadísticamente el efecto de los factores de conversión sobre la capacidad de intercambio catiónico.

En una primera etapa, se realiza la caracterización del residuo de ladrillo mediante análisis químicos y físicos. Para el proceso de conversión, se utilizará soluciones de NaOH a diferentes concentraciones con diferentes temperaturas y tiempos de tratamiento. En una segunda etapa, el producto zeolítico obtenido se caracteriza por análisis químico con fluorescencia de rayos X, análisis morfológico con microscopio electrónico (SEM), identificación de cristales con difracción de rayos X y determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC). El estudio del efecto de los factores se realiza aplicando un diseño experimental factorial a dos niveles con el software STATISTIC V. 5.

## EXPERIMENTAL

### *Materiales y métodos*

#### *Material*

Está constituido por trozos de ladrillo provenientes de la demolición de edificios de la ciudad de Arequipa-Perú. Sobre una muestra de 5 Kg. se realizó el análisis granulométrico a fin de determinar la distribución de clases de tamaños de partícula. Material fino de 100 micras, es el que fue utilizado para las pruebas experimentales.

#### *Equipos de Caracterización y análisis*

La composición química se determinó mediante un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (XRF) S4 Explorer fabricado por Bruker AXS. El análisis morfológico del residuo de ladrillo y del producto zeolítico, se llevó a cabo empleando el Microscopio Electrónico (SEM) modelo FEI Quanta 200 de alto y bajo vacío con detectores de microanálisis SED y BSED. La identificación de los cristales zeolíticos se realizó empleando un difractómetro de rayos X Rigaku miniflex II, con una fuente de radiación de  $\text{CuK}\alpha$  (1.5405 Å), con un paso de  $2\theta = 0.002^\circ$  y un tiempo por paso de 10 segundos. Los datos fueron colectados en un rango de 0 a  $60^\circ 2\theta$ . Para la evaluación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) se realizaron pruebas de doble intercambio catiónico usando soluciones de acetato de sodio 1.0N y acetato de amonio 1.0N. Para el análisis de intercambio de  $\text{Na}^+$ , se realizó empleando 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: NaOH (99.5%),  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (99.0%), alcohol isopropílico (99.0%), adquiridos de la empresa Diproquim.

#### *Obtención de zeolita Gis-NaP*

Las pruebas de obtención de zeolita sintética se realizaron empleando un recipiente de acero inoxidable AISI 304 que fue colocado en el interior de un horno a temperaturas de 100, 120 y  $140^\circ\text{C}$ . Estos parámetros están cercanos a los utilizados por Wang. Y., et. al. [14], quienes reportan haber obtenido zeolita NaP empleando temperaturas de activación entre 80 y  $120^\circ\text{C}$  a partir de metakaolin. En el recipiente se colocaron 10 g de residuos de ladrillo y soluciones de NaOH con concentraciones de 2, 2.5 y 3 M, manteniendo una relación sólido/líquido de 12.5. El tiempo de activación (contacto entre el líquido y el sólido) fue de 7, 8 y 9 horas. 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 [15].

### Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

Se empleó el método analítico de doble intercambio catiónico empleando soluciones de acetato de sodio y acetato de amonio [16]. La capacidad de intercambio catiónico se determina en base al contenido de Na<sup>+</sup> intercambiado y expresado en meq/100g.

### Diseño experimental factorial a dos niveles

Con el fin de evaluar el efecto de las condiciones experimentales sobre el proceso de conversión hidrotermal de los residuos de ladrillo, se utilizó un diseño experimental factorial a dos niveles. Este diseño es muy consistente y permite definir las condiciones óptimas del proceso mediante el análisis de la varianza. Para tal propósito se empleó el software STATISTIC V. 5. Se evaluaron tres factores independientes: temperatura de activación, concentración de solución activante NaOH, tiempo de activación. La respuesta dependiente fue la capacidad de intercambio catiónico. En la Tabla 1, se describen los factores y niveles evaluados.

**Tabla 1.** Factores y niveles del diseño factorial

Factores	Nivel (-)	Nivel (+)
Temperatura Activación (°C)	100	140
Solución Activante (M)	2	3
Tiempo Activación (horas)	7	9

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### Caracterización del residuo de ladrillo Composición química

La Tabla 2, presenta el análisis del residuo de ladrillo en su estado natural de acuerdo a [3].

**Tabla 2.** Composición Química – residuo de Ladrillo [3]

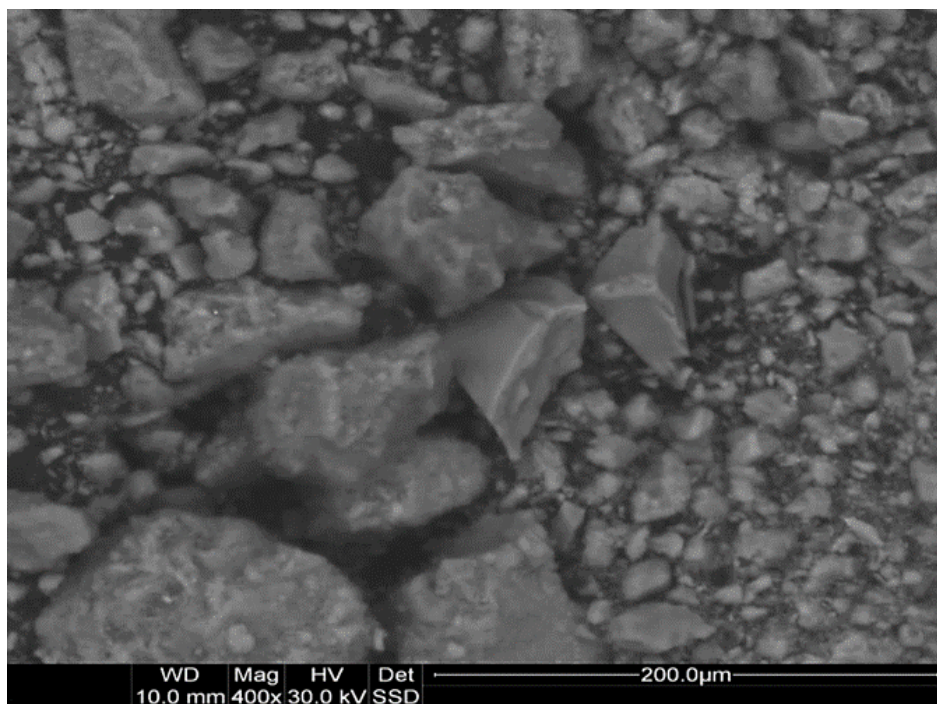
Compuestos	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	LOI
Medida	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
	0.20	0.04	25.49	63.89	0.95	0.29	7.73	0.00	1.33	0.95

LOI: Loss on ignition (Pérdida por ignición) determinado por Gravimetría

Se tiene que el residuo de ladrillo molido presenta un contenido de SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> igual a 89.38%. Según la literatura consultada [17], indican que esta relación debe ser aproximadamente 89%, y que estos constituyen un factor determinante en el tipo de zeolita a formar. Los compuestos que contienen Ca, Fe son impurezas que pueden limitar la aplicación de este precursor en la síntesis de zeolitas. Presenta constituyentes mineralógicos principales que corresponden a cuarzo, feldespato y hematita [18].

### Caracterización morfológica

La Figura 1, muestra partículas de forma regular e irregular de diferente tamaño con alto contenido de material fino.



*Figura 1. Micrografía de barrido SEM mostrando partículas de ladrillo molido*

### *Capacidad de intercambio catiónico (CIC)*

La Tabla 3, presenta la capacidad de intercambio catiónico (CIC) determinados en muestras de los productos zeolíticos obtenidos a diferentes condiciones de prueba y para el material sin tratamiento.

*Tabla 3. Capacidad de intercambio catiónico (CIC)*

Prueba	Condiciones de Prueba	(CIC) meq/100g
1	100°C/2M/7h	107.39
2	<b>140°C/2M/7h</b>	<b>163.48</b>
3	100°C/3M/7h	129.57
4	140°C/3M/7h	97.83
5	100°C/2M/9h	88.70
6	140°C/2M/9h	129.57
7	100°C/3M/9h	87.39
8	140°C/3M/9h	109.57
9	120°C/2.5M/8h	127.39
10	120°C/2.5M/8h	110.87
11	120°C/2.5M/8h	133.04
12	Ladrillo molido	2.10

La Figura 2, presenta la capacidad de intercambio catiónico en función de la proporción de pérdida de peso Pf/Pi (Pf = peso final, Pi = peso inicial) que está relacionado con la eficiencia del proceso de síntesis hidrotérmica [19].

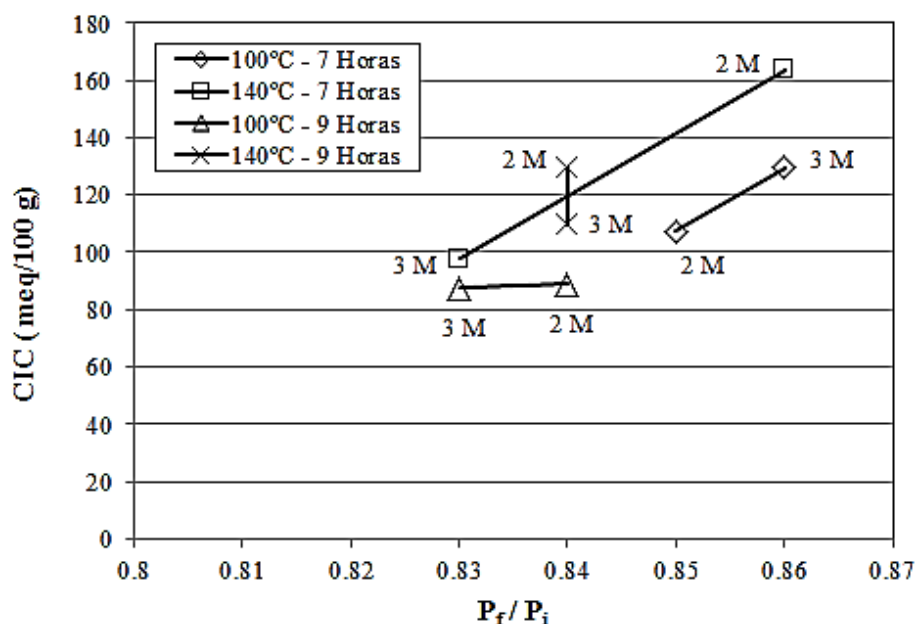


Figura 2. Capacidad de intercambio catiónico en función de la pérdida de peso

En la condición de 140°C/2M/7 horas, la relación de pérdida de peso ( $P_f/P_i$ ) es de 0.859 con respecto a las otras pruebas realizadas y corresponde a la mayor capacidad de intercambio catiónico (163.48 meq/100g). Para la condición 100°C/3M/7 horas hay una relación de 0.856 pero una capacidad de intercambio catiónico de (129.57 meq/100g.). La pérdida de peso está relacionada con la menor o mayor disolución de sílice y alúmina, lo que finalmente afecta el grado de cristalización de la zeolita. Según Szeremen, J., et. al. [20], la capacidad de intercambio catiónico depende de la densidad carga aniónica (sustitución de  $Al^{3+}$  y  $Si^{4+}$ ) de la estructura de la zeolita formada. Para el caso particular, la baja capacidad de intercambio catiónico se debe a la poca cristalinidad de zeolita Gis-NaP formada por transformación parcial de la fase amorfa ( $SiO_2$ ) a 100°C [21].

### Composición química de la zeolita Gis-NaP

Sobre la zeolita sintética que presentó la mayor capacidad de intercambio catiónico (140°C/2M/7horas), se realizó una caracterización química y morfológica con el propósito de identificar el tipo de zeolita sintética formada. En la Tabla 4, se muestra el resultado del análisis químico expresado en óxidos presentes.

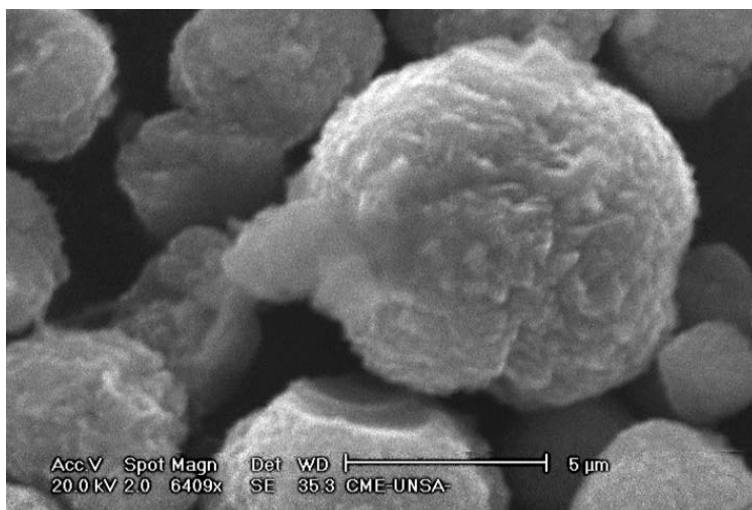
Tabla 4. Composición Química – Zeolita Sintética

Compuestos	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI
Medida	%	%	%	%	%	%	%	%	%
	6.96	26.81	54.24	5.64	0.60	0.11	2.05	0.13	3.34

LOI: Loss on ignition (Pérdida por ignición) determinado por Gravimetría

### Caracterización morfológica

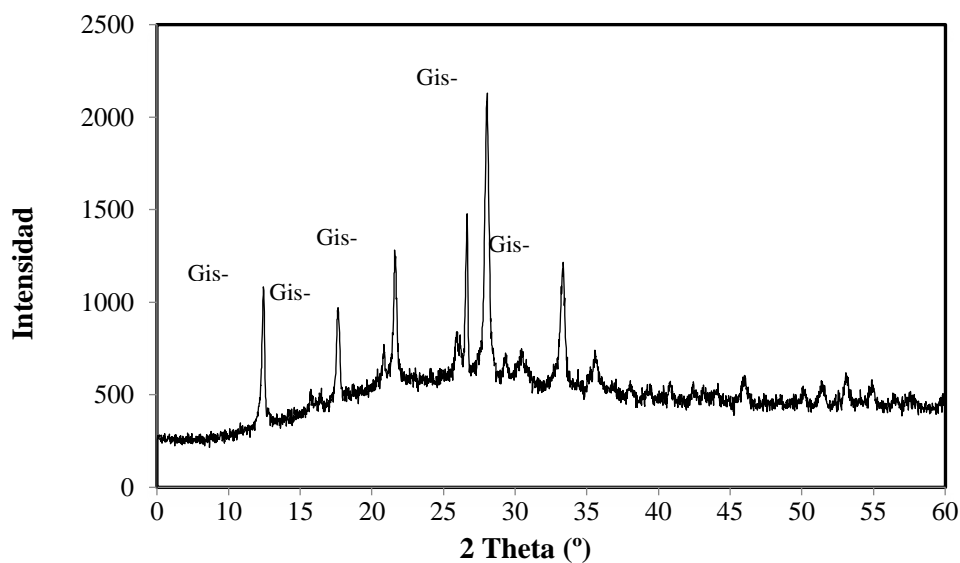
La Figura 3, muestran formaciones de cristales pseudoesféricos de zeolita Gis-NaP. Estos resultados son similares a los presentados por Hildebrando, E., et. al. [22], quienes afirman haber identificado zeolita Gis-NaP con morfología pseudoesféricas en la síntesis hidrotermal de residuos de metakaolin a 100°C y 20 horas de tratamiento. Autores como Ali., I., et. al. [23], denominan también a estas formaciones pseudoesféricas como agregados de cristales con morfología cactus/repollo. Se observa que estas formaciones están constituidas por pequeñas placas con bordes bien definidos lo que indica una cristalización total.



**Figura 3.** Formación de cristales pseudoesféricos de zeolita Gis-NaP. Prueba 140°C/2M/7h.

### Difracción de Rayos X

En la Figura 4, se muestra el análisis de difracción para el producto zeolítico Gis-NaP.



**Figura 4.** Difracción de Rayos de zeolita Gis-NaP

Hong, S., et al. [24], afirman haber obtenido picos de gran intensidad a 12.5°, 17.6°, 21.6°, 28.2°, y 33.4°; que son características claras de la formación de zeolita NaP. Coincidentemente, el difracto obtenido en este estudio muestra picos principales a 12.4°, 17.62°, 21.56°, 28.04° y 33.34°; que confirma que se trata de una zeolita NaP del tipo GIS.

### Análisis estadístico ANOVA





La Tabla 5, presenta los resultados del análisis de varianza (ANOVA) para el modelo factorial considerando el efecto de cada factor (1), (2), (3); así como el efecto causado por sus interacciones 1\*2, 1\*3, 2\*3, 1\*2\*3. El resultado del análisis ANOVA para el modelo factorial considera la suma de los cuadrados de los tratamientos (SS), los grados de libertad (df), la suma de los cuadrados de los medios (MS). La evaluación de la incidencia del tratamiento de los efectos se realizó mediante el uso de la distribución F. El estadístico valor-p, permite la comparación con el valor de significancia  $\alpha = 0.10$  [25, 26]. Si  $p < \alpha$ , se rechaza la hipótesis nula y se concluye que el correspondiente efecto está activo o influye en la variable respuesta. La cantidad  $R\text{-sqr}=0.90818$ , indica que se obtienen valores de CIC con aproximadamente un 90.82% de variabilidad, mientras que Adj. ( $R\text{-sqr adj.}$ ) igual a 0.69394; corresponde al valor ajustado al tamaño o al número de factores en el modelo.

**Tabla 5.** Análisis de varianza para el modelo factorial

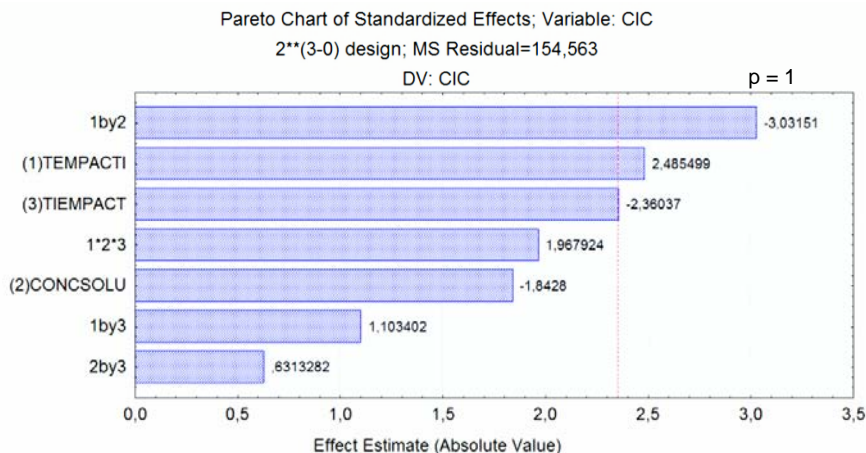
ANOVA; Var. CIC;  $R\text{-sqr}=0.90818$ ; Adj: 0.69394 ; 2\*\* (3-0) desing: MS Residual = 155.2173 DV: CIC

Factor	SS	df	MS	Fo	p
(1) Temperatura activación	954.845	1	954.845	6.151667	0.089250
(2) Concentración de solución	524.556	1	524.556	3.379495	0.163307
(3) Tiempo de activación	861.955	1	861.955	5.553217	0.099713
1*2	1418.314	1	1418.314	9.137602	0.056631
1*3	187.211	1	187.211	1.206124	0.352342
2*3	61.383	1	61.383	0.395466	0.574063
1*2*3	597.542	1	597.542	3.849716	0.144560
Error	465.652	3	155.217		
Total SS	5071.459	10			

Del análisis de Fo, se aprecia que el efecto más significativo es la interacción entre la Temperatura de activación y la Concentración de la solución activante; seguido de la Temperatura de activación y el Tiempo de activación. Los valores de p (0.056631, 0.089250 y 0.099713) son menores a  $\alpha = 0.10$ ; por consiguiente influyen en la capacidad de intercambio catiónico (CIC).

#### Análisis de los principales efectos y sus interacciones

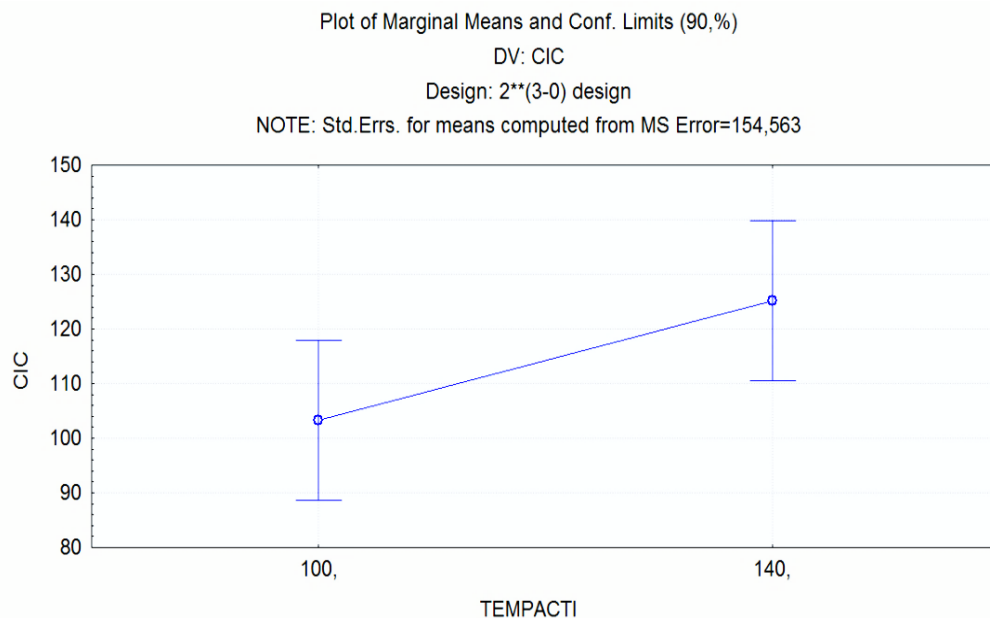
La interacción de los tres factores de conversión sobre la CIC, puede ser mejor representado en un diagrama Pareto [26]. La Figura 5, presenta el diagrama de Pareto para los efectos de los factores (TEMPACTI=Temperatura de activación, TIEMPACT=Tiempo de activación y CONCSOLU=Concentración de solución activante)



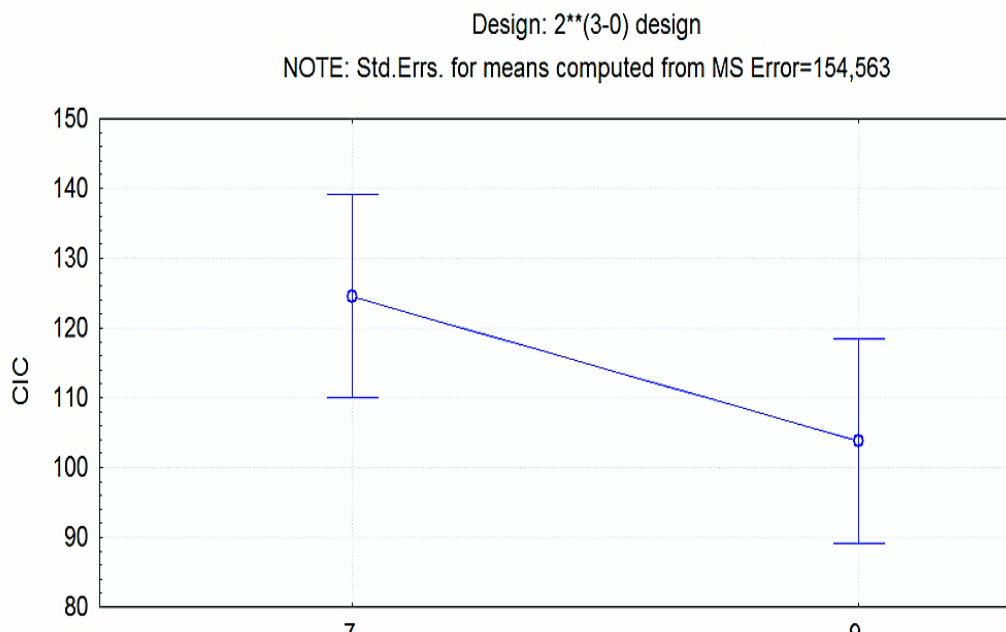
**Figura 5.** Diagrama Pareto para los factores



Las Figuras 6, 7 y 8, muestran los efectos individuales para los factores TEMPACTI=Temperatura de activación, TIEMPACT=Tiempo de activación y CONCSOLU=Concentración de solución activante)

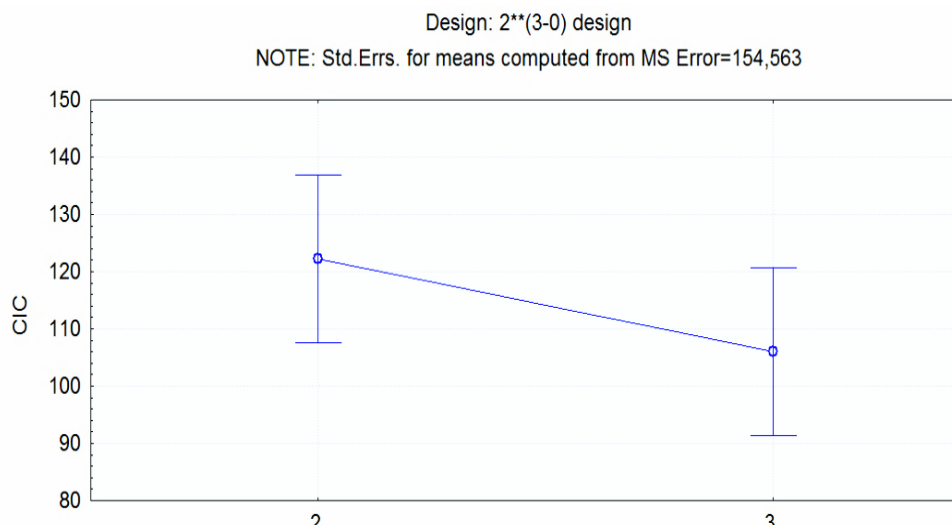


**Figura 6.** Efecto de la Temperatura de activación sobre la Capacidad de intercambio Catiónico (CIC)



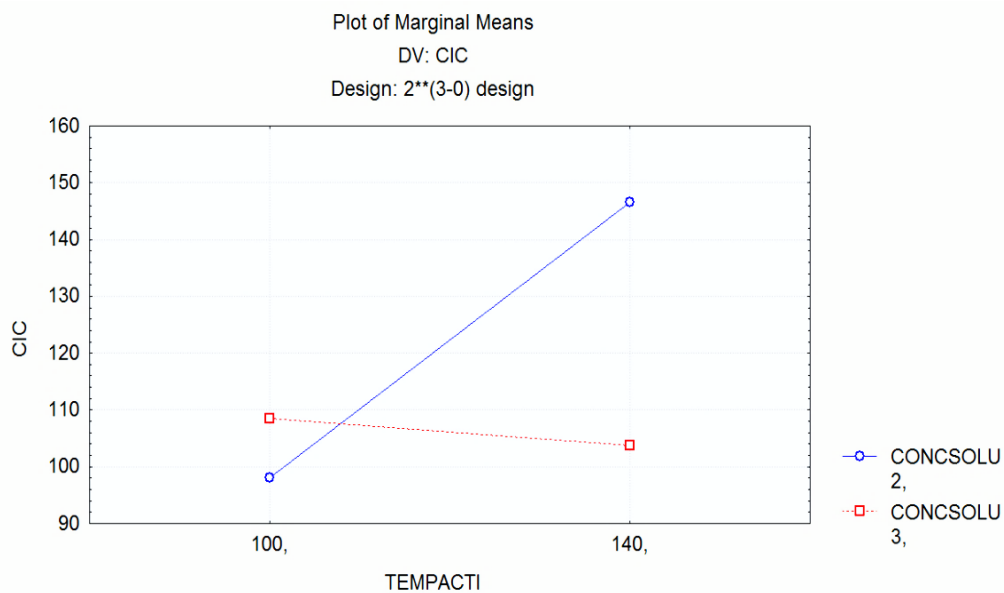
**Figura 7.** Efecto de la Tiempo de activación sobre la Capacidad de intercambio Catiónico (CIC)

Tal como puede verse en las Figuras 4, 5, 6 y 7; la Temperatura de activación tiene un efecto positivo sobre la capacidad de intercambio catiónico. Por el contrario, el tiempo de activación y la concentración de la solución activante, manifiestan un efecto negativo. La CIC depende en gran medida de la temperatura y su ajuste es fundamental en el proceso experimental.



**Figura 8.** Efecto de la concentración de la solución activante sobre la Capacidad de intercambio Catiónico (CIC)

Las Figuras 9, 10 y 11, presentan el efecto de las interacciones entre los factores TEMPACTI=Temperatura de activación y CONCSOLU=Concentración de solución activante,

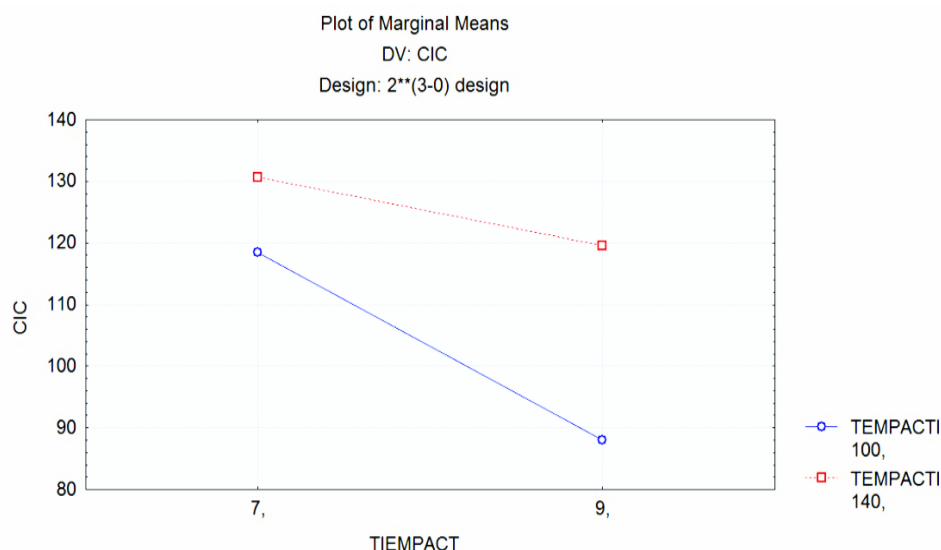


**Figura 9.** Efecto de la interacción entre la Temperatura de activación y la Concentración de solución activante sobre la Capacidad de intercambio Catiónico (CIC)

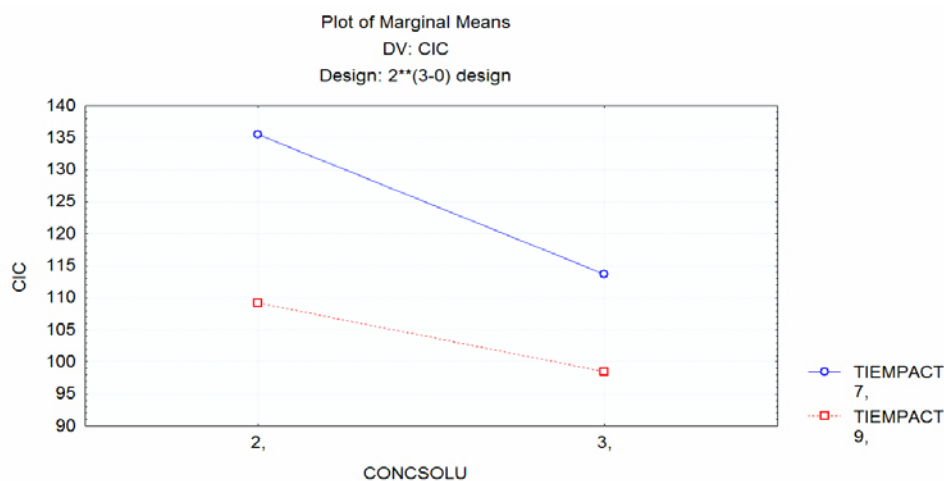
Se evidencia claramente que existe una fuerte interacción inversa entre los factores Temperatura de activación y la Concentración de la solución activante (Figura 7), que provocan alcanzar altos valores de capacidad de intercambio catiónico CIC. Empleando una temperatura de 140°C la CIC resulta ser incrementada en cantidades importantes con una concentración de solución activante de 2M NaOH. Existe una interacción significativa entre el Tiempo y la Temperatura de activación, y la Concentración de la solución activante y el Tiempo de activación (Figuras 8 y 9) ya que las líneas entre los valores reales no son completamente paralelas. Con un tiempo de activación de 7 horas se



consigue mejorar la CIC cuando se ensaya a una temperatura de activación de 140°C. La magnitud de la CIC se incrementa cuando se utiliza una concentración de solución activante de 2 M NaOH y se mantiene un tiempo de activación de 7 horas.



**Figura 10.** Efecto de la interacción entre el Tiempo de activación y la Temperatura de activación sobre la Capacidad de intercambio Catiónico (CIC)

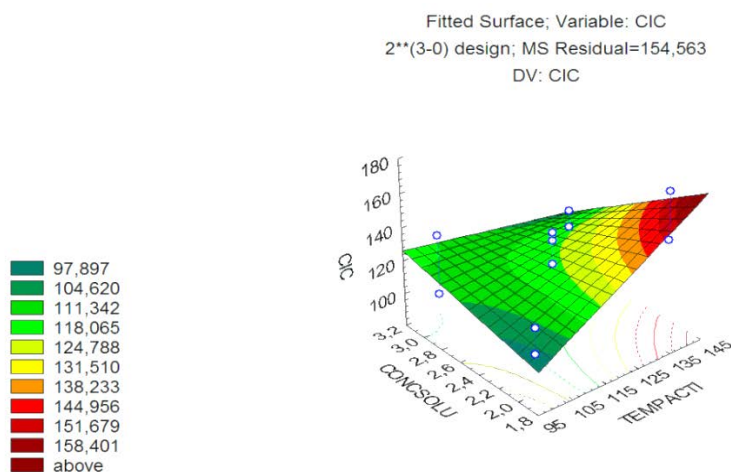


**Figura 11.** Efecto de la interacción entre la Concentración de la solución activante y el Tiempo de activación sobre la Capacidad de intercambio Catiónico (CIC)

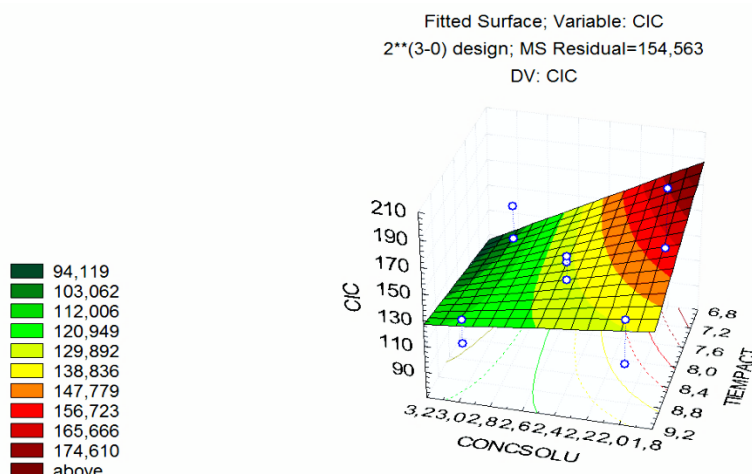
### Análisis de las gráficas de Superficies de Respuestas

Las Figuras 12 y 13, muestran los diagramas tridimensionales de superficies de respuestas para los factores considerados: TEMPACTI=Temperatura de activación, TIEMPACT=Tiempo de activación y CONCSOLU=Concentración de solución activante.

Es notoria la determinación de regiones en las que a diferentes combinaciones de variables o factores se obtienen como producto una alta capacidad de intercambio catiónico.



**Figura 12.** Diagrama de superficie: Relación entre la Temperatura de activación y la Concentración de la solución activante sobre la Capacidad de intercambio Catiónico (CIC)



**Figura 13.** Diagrama de superficie: Relación entre la Tiempo de activación y la Concentración de la solución activante sobre la Capacidad de intercambio Catiónico (CIC)

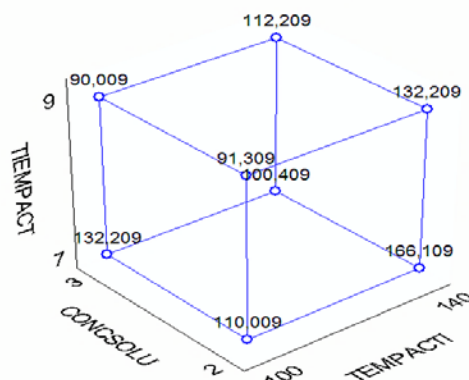
La superficie respuesta entre la Temperatura de activación y la concentración de la solución activante (Figura 11), muestra que la máxima CIC se logra a valores altos de temperatura (140°C) y a bajas concentraciones (2 M). Para la superficie de respuesta entre el Tiempo de activación y la concentración de la solución activante (Figura 12), la mejor CIC se obtiene a un tiempo de 7 horas y una concentración de 2 M NaOH.

### Análisis del gráfico de Cubo

Se utiliza para encontrar la dirección del mejoramiento del proceso experimental. La Figura 14, presenta el gráfico de Cubo en la que se aprecia la respuesta estimada en cada punto del diseño y como la combinación de los tres factores (TEMPACTI=Temperatura de activación, TIEMPACT=Tiempo de activación y CONCSOLU=Concentración de solución activante) afectan la CIC. Es evidente que la capacidad de intercambio catiónico aumenta cuando la temperatura de activación es 140°C, concentración 2M NaOH y un tiempo de activación de 7 horas.



Predicted Means for Variable: CIC  
 2\*\*(3-0) design; MS Residual=154,563  
 Model includes: Main effects, 2-way inter., 3-way inter.



**Figura 14.** Gráfico de Cubo: Relación entre la Temperatura, Tiempo de activación y la Concentración de la solución activante sobre la Capacidad de intercambio Catiónico (CIC)

Los resultados obtenidos en las pruebas de síntesis para obtener zeolita Gis-NaP a partir de residuo de ladrillo molido revelaron que:

#### **Obtención de zeolita Gis-NaP**

##### **Efecto de la temperatura de activación**

A la condición de prueba 140°C/2M/7 horas, la capacidad de intercambio catiónico alcanza el máximo obtenible de 163.48 meq/100 g. Ji. W. et. al. [27] mencionan que a altas temperaturas se logra una alta cristalinidad de fase zeolítica debido a una completa reacción entre el NaOH y las fases sólidas presentes en el material inicial. A esta temperatura se consigue una total disolución de Si y Al, presentes en el precursor y se asegura una alta formación de zeolita NaP [28, 29].

##### **Efecto de la concentración de solución activante**

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. Comparado con el valor mostrado por el residuo de ladrillo CIC= 2.1meq/100g., existe un incremento de 161.40 meq/100g. Una solución activante con alta concentración de NaOH activa la disolución de Si y Al, contenidos en el precursor. Además; el Na<sup>+</sup> promueve una alta formación de silicato de sodio soluble que acelera el proceso de cristalización de la zeolita.

##### **Efecto del tiempo de activación**

Los mejores resultados se obtienen en pruebas con mayores tiempos de activación. De manera particular, para tiempos de 7 horas; se consiguen los mejores valores en la CIC cuando se emplean concentraciones de 2M NaOH a 140°C. Este viene a ser el tiempo óptimo de activación que permite obtener una alta cristalinidad de zeolita. Con un tiempo corto, no hay reacción química y se mantiene la fase sólida amorfa; en tanto que con un tiempo excesivamente prolongado disminuye la formación de cristales de zeolita Gis-NaP [30].

#### **Diseño experimental factorial**

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%. El diagrama de superficie de respuestas permitió identificar la significancia de los factores estudiados, su interacción y los valores de CIC más óptimos que pueden ser expresados en un modelo matemático [31].

$$\text{CIC (meq/100gr)} = -1957.19 + 19.24 (\text{Temperatura de activación}) + 929.70 (\text{Concentración de solución activante}) + 206.15 (\text{Tiempo de activación}) - 8.25 (\text{Temperatura de activación}) * (\text{Concentración de solución activante}) - 1.92 (\text{Temperatura de activación}) * (\text{Tiempo de activación}) - 98.25 (\text{Concentración de solución activante}) * (\text{Tiempo de activación}) + 0.86 (\text{Temperatura de activación}) * (\text{Concentración de solución activante}) * (\text{Tiempo de activación})$$

### Capacidad de intercambio catiónico

La determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC), puso en evidencia que el valor más alto de CIC conseguido a 140°C/2M/7horas corresponde a una zeolita sintética sódica Gis-NaP con un contenido de 32.7% de cristales zeolíticos. Valores inferiores indicarían la formación de materiales zeolíticos con bajos contenidos de cristalización en Gis-NaP o formación de cristales zeolíticos de diferente tipo. El valor de CIC está relacionado a la cristalinidad y la pureza de la zeolita sintetizada.

## CONCLUSIONES

Los residuos de ladrillo provenientes de la demolición de edificaciones fueron tratados mediante un proceso de conversión hidrotermal para obtener zeolita sintética sódica del tipo Gis-NaP con alta capacidad de intercambio catiónico (CIC).

La prueba realizada a la condición de 140°C/2M/7horas, permitió obtener zeolita sintética Gis-NaP con una capacidad de intercambio catiónico igual a 163.5 meq/100g.

El uso de un diseño experimental demostró ser una herramienta muy útil para evaluar las diferentes condiciones de conversión, determinando los dominios en que los factores de temperatura de activación, tiempo de activación y concentración de solución activante pueden ser optimizados para obtener fases puras de zeolita Gis-NaP.

Los principales factores con gran efecto sobre la capacidad de intercambio catiónico son la temperatura de activación y la interacción entre ésta y la concentración de la solución activante, con una significancia de 0.049250 y 0.056631 para un nivel de confianza de 90.82%.

Considerando los resultados obtenidos, el uso de los residuos de ladrillo para la producción de zeolita Gis-NaP, constituye una alternativa viable y con posibilidad de aplicación para la remediación del medio ambiente.

## REFERENCIAS

1. Mobili, A., Giosué, Ch., Corinaldesi, V., Tittarelli, F. **2018**, Bricks and Concrete Wastes as Coarse and Fine Aggregates in Sustainable Mortars, *Advances in Materials Science and Engineering*, 1-11. DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/8676708>
2. Kadir, A., Sarani, N. **2012**, An review of Wastes Recycling in Fired Clay Bricks, *International Journal of Integra Engineering*, 4(2), 11-24. DOI: <https://publisher.uthm.edu.my/ojs/index.php/ijie/article/view/224/352>
3. Al-Baidhani, A., Al-Taie, A. **2019**, Review of Brick Waste in Expansive Soil Stabilization and Other Civil Engineering Applications, *Journal of Geotechnical Studies*, 4(3), 14-23. DOI: <https://zenodo.org/record/3459235#.YBiuTTFKiM8>
4. Xue, C., Shen, A., Guo, Y., He, T. **2016**, Utilization of Construction Waste Composite Powder Materials as Cementitious Materials in Small-Scale Prefabricated Concrete, *Advances in Materials Science and Engineering*, Article ID 8947935, 1-11. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2016/8947935>
5. Zhu, L., Zhu, Z. **2020**, Reuse of Clay Brick Waste in Mortar and Concrete, *Advances in Materials Science and Engineering*, Article ID 6326178, 1-11. DOI: <https://doi.org/10.1155/2020/6326178>
6. García - Betancourt, M., Ramírez, S., González - Hodges, A., Nuñez, Z., Leilani, I. **2020**, Low Dimensional Nanostructures: Measurement and Remediation Technologies Applied to Trace heavy metals in Water, *Intech Open Science*, 1-24. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.93263>
7. Ren, X., Qu, R., Liu, S., Zhao, H., Wu, W., Song, Ch., Zheng, Ch., Wu, W., 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>
8. Behin, J., Kazemian, H., Rohani, S. **2015**, Sonochemical synthesis of zeolite NaP from Clinoptilolite, *Ultrasonics Sonochemistry*, 28 (2016), 400-408. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.08.021>
9. Sharma, P., Song, J., Hee, M., Cho, Ch-H. **2016**, GIS-NaP1 zeolite microspheres as potential water adsorption material: Influence of initial silica concentration on adsorptive and physical/topological properties, *Scientific Reports*, Article number: 22734. DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/srep22734>





10. Sánchez-Hernández, R., López-Delgado, A., Padilla, I., Galindo, R., López-Andrés, S., **2016**, One-step Synthesis of NaP1, SOD and ANA from hazardous aluminum solid waste, Microporous and Mesoporous Materials, 226, 267-277. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.037>
11. Prado, P.F., Nascimento, M., Yokoyama, L., Cunha, O.G. **2017**, Use of Coal Ash in Zeolite production And Applications in Manganese Adsorption, American Journal of Engineering Research, 6(12), 394-403. DOI: <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.2224>
12. Khosravi, H., Mirzaee, M., Askari, M. **2014**, Modeling of Pack-carburizing Route by General Factorial Design of Experiment, International Journal of Engineering Research & Technology, 3(9), 947-951. DOI: <https://www.ijert.org/modeling-of-pack-carburizing-route-by-general-factorial-design-of-experiment>
13. Robayo-Salazar, R., Mejía de Gutiérrez R., Muldorf-Carvajal, A., **2016**, Production of building elements based on alkali-activated red clay brick waste, Revista Facultad de Ingeniería, 25(43), 21-30. DOI: <http://dx.doi.org/10.19053/01211129.v25.n43.2016.5294>
14. Wang, Y., Chen, J., Wu, H., Lei, X. **2017**, Controllable Preparation of Zeolite P1 from Metakaolin-Based Geopolymers via a Hydrothermal Method, Clays and Clay Minerals, 65(1), 42-51. DOI: <https://doi.org/10.1346/CCMN.2016.064048>
15. Utami, A., Sugianti, S., Sugita, P. **2019**, Synthesis of NaP1 and Faujasite Zeolite from Natural Zeolite of Ende-NTT as Lead (Pb(II)) Adsorbent, Rasayan J. Chem., 12(2), 650-658. DOI: <http://dx.doi.org/10.31788/RJC.2019.1222056>
16. Jha, B., Singh, D.N. **2011**, A Review on Synthesis, Characterization and industrial Applications of Fly Ash Zeolites, Journal of materials Education, 33(1), 65-132. DOI: <https://doi.org/10.1002/chin.201225227>
17. Ferrarini, S., Cardoso, A., Paprocki, A., Pires, M. **2016**, Integrated Synthesis of zeolites Using Coal Fly Ash: Element Distribution in the Products, Washing Waters and Effluent, J. Braz. Chem. Soc., 27 (11), 2034-2045. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20160093>
18. Cheng, H., **2016**, Reuse research progress on waste clay brick, Procedia Environmental Sciences, 31(2016), 218-226. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.029>
19. Martínez, D., Cicuamía, C., **2016**, Síntesis y Caracterización de Zeolitas a partir de Cenizas Volantes de Carbón, (Tesis Ing. Químico), Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales "U.D.C.A". Facultad de Ciencias-Química, Bogotá, Colombia. Recuperado de <https://repository.udca.edu.co/bitstream/handle/11158/484/TRABAJO%20DE%20GRADO%20S%20CDNTESIS%20DE%20ZEOLITA.S.pdf;jsessionid=C0A57D60A4BC2D09C7D9587C04DFD2AA?sequence=1>
20. Szerement, J., Sztanik-Kloc, A., Jarosz, R. **2021**, Contemporary applications of natural and synthetic zeolites from fly ash in agriculture and environmental protection, Journal of Cleaner Production, 311, 1-19. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127461>
21. Novembre, D., Gimenez, D., and Del Vecchio, A. **2021**, Synthesis and characterization of Na-P1 (GIS) zeolite using a kaolinitic rock, Scientific Reports, 11(4872), 1-11. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-84383-7>
22. Hildebrando, E., Andrade, Ch., Ferreira da Rocha, C., Valenzuela-Díaz, F., De Freitas, R., **2014**, Synthesis and Characterization of Zeolite NaP Using Kaolin Waste as a Source of Silicon and Aluminum, Materials Research, 17(1), 174-179. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392014005000035>
23. Ali, I., El-Sheikh, M., Salama, T., Bakr, M., Fodial, M. **2015**, Controllable synthesis of NaP zeolite and its application in calcium adsorption, Science China Materials, 58(8), 621-633. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40843-015-0075-9>
24. Hong, S., and Um, W., **2021**, Top-Down Synthesis of NaP Zeolite from Natural Zeolite for Higher Removal Efficiency of Cs, Sr, and Ni, Minerals, 11(252), 1-15. DOI: <https://doi.org/10.3390/min110330252>
25. Belouafa, S., Chaair, H., Digua, K. **2020**, Application of Statistical Experimental Design and Surface Plot Technique to Optimize Oxygenated Apatite Synthesis, Advances in Materials Science and Engineering, ID 1034959, 1-6. DOI: <https://doi.org/10.1155/2020/1034959>
26. Rahimi, M., Mahmoudi, J. **2020**, Heavy metals Removal from Aqueous Solution by Modified Natural Zeolites Using Central Composite Design, Periodica Polytechnica Chemical Engineering, 64(1), 106-115. DOI: <https://doi.org/10.3311/PPCh.13093>
27. Da Silva Filho, S., Bieseki, L., Maia, A., Treichel, H., Perghera, C. **2017**, Study on the NaOH/metakaolin Ratio and Crystallization Time for Zeolite A Synthesis from Kaolin Using Statistical Design, Materials Research, 20(3), 761-767. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0631>
28. Ji, W., Zhang, S., Zhao, P., Zhang, S., Feng, N., Lan, L., Zhang, X., Sun, Y., Li, Y., Ma, Y. **2020**, Green Synthesis Method and Application of NaP Zeolite prepared by Coal Gasification Coarse Slag from Ningdong, China, Appl. Sci., 10(2694), 1-15. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/app10082694>
29. Meng, X., Guo, X., Zhong, Y., Pei, Y., Chen, N., Xie, Q. **2019**, Synthesis of a high-quality NaP zeolite from epidemine by a hydrothermal method, Bull. Mater. Sci., 42(232), 1-8. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12034-019-1918-x>
30. Mohammadparast, F., Halladj, R., Askari, S. **2018**, The synthesis of nano-sized ZSM-5 zeolite by dry gel conversion method and investigating the effects of experimental parameters by Taguchi experimental design, Journal of Experimental Nanoscience, 13(1), 160-173. DOI: <https://doi.org/10.1080/17458080.2018.1453172>
31. Fitriyana, D.F., Suhaimi, H., Noferi, S., Caesarendra, W. **2020**, Synthesis of Na-P Zeolite from Geothermal Sludge, Springer Proceedings, 242, 51-59. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-981-15-2294-9\\_5](https://doi.org/10.1007/978-981-15-2294-9_5)
32. Honarmand, S., Sadat Moosavi, E., Karimzadeh, R. **2020**, Synthesis of Zeolite Y from Kaolin and Its Model Fuel Desulfurization Performance: Optimized by Box-Behnken Method, Iran. J. Chem. Chem. Eng., 39(1), 79-90. DOI: <https://dx.doi.org/10.30492/ijcce.2020.32874>