



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



**SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA CANCRINITA-SODALITA
A PARTIR DE LAS MEZCLAS ANIONICAS SULFATO-CLORATO
FOSFATO-SULFITO**

*Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Escuela de Ingeniería
Química de la Universidad de Carabobo para optar al título de Ingeniero Químico*

Autor:

Prof. Freddy Ocanto
Tutor Académico

Br. Vanessa Salinas
C.I.: 13.400.385

Prof. Carlos Felipe Linares
Co- Tutor Académico

Valencia, noviembre de 2007.



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



**SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA CANCRINITA-SODALITA
A PARTIR DE LAS MEZCLAS ANIONICAS SULFATO-CLORATO
FOSFATO-SULFITO**

Autor:

Prof. Freddy Ocanto
Tutor Académico

Br. Vanessa Salinas
C.I.: 13.400.385

Prof. Carlos Felipe Linares
Co- Tutor Académico

Valencia, noviembre de 2007.



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



CONSTANCIA DE APROBACIÓN

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado para estudiar el Trabajo Especial de Grado Titulado: **SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA CANCRINITA-SODALITA A PARTIR DE LAS MEZCLAS ANIONICAS SULFATO - CLORATO Y FOSFATO-SULFITO**, realizado por la bachiller Vanessa Salinas C.I: 13.400.385, hacemos constar que hemos revisado y aprobado dicho trabajo, y que no nos hacemos responsables de su contenido, pero lo encontramos correcto en su forma y presentación.

Prof. Freddy Ocanto
Presidente

Prof.(a) Olga Martínez
Jurado

Prof. Pablo Baricelli
Jurado

Valencia, Noviembre de 2007.



DEDICATORIA

Le dedico este trabajo a Dios, por iluminarme, darme fuerzas y acompañarme, por la oportunidad de estar aquí, y haberme dado a la mejor familia que me ha hecho crecer y me ha guiado en todo momento.

Se lo dedico a mi mami, a Juana y a Belkys, porque las tres han sido mi apoyo, mi fuerza para seguir adelante, gracias por enseñarme que abandonar no es la solución, si no la excusa; este trabajo es para ustedes y por ustedes, por tanto amor y tanto apoyo.

Le dedico muy especialmente este trabajo a toda mi familia a mis abuelos, Nico y Lala, a mis tías Neira y Gregoria, a mis hermanos Mafer, Paola, David y Cesar, a mis tíos en especial a mi tío Enrique y Francisco, a todos mis primos David J., Silvia, Maritza, Pedro, Cruz, Yarisbeth, Javier, Belkys Maritza, María M., David A., Nelson, Gillman, María José, Neyrimar a mis ahijaditos Yofer y Pedro Luis a mis tías abuelas Adelina, Lola y Tala a mi tío abuelo Armando y a todos los que me faltan. A los que están en nuestro corazón, por apoyarme y darme fuerzas desde el cielo, a ti abuela Pascuala, a Fabi, a Fermín, Pascual y a Ernesto.

También se lo dedico a mis amigos, a los de la universidad y los de toda la vida. Muy especialmente a Fran, que me quisiste cuando más lo necesite y cuando menos lo merecía, por la paciencia, y tu amor incondicional.

Y a todas aquellas personas que por razones de espacio no puedo nombrar pero que saben que de una u otra forma contribuyeron a la realización de este gran sueño.

Vanessa Josefina Salinas Henríquez



AGRADECIMIENTOS

A Dios, Todopoderoso, fuerza y pilar fundamental en mi vida.

A toda mi familia, por quererme y apoyarme y nunca abandonarme.

A mis tutores, Freddy Ocanto y Carlos F. Linares, por la confianza y haberme dado la oportunidad, por su humildad y su apoyo incondicional muchas gracias, aprendí mucho de ustedes.

A la Prof. Olga Trini por el apoyo, por los consejos y la amistad, excelente profesora, excelente directora, y sobre todo una espectacular persona.

A todos mis amigos, Fran, Carlos, Deiways, Karen, Nay, Lawrence, Rubén, Carmelo, Alexis, Efraín, Luz, Corina, Magdalenis, Manuel Cuica, César Syoufi, Ernesto y Manuel Hernández. A mis amigos de la escuela Marilia, Maryelis, Meri, Corsi, Yoa, Leiris, Migse, Francisco Agüero, Juni, Vane, José Miguel, Katy, Modesto, Germán, Alexander, Julio Sosa, Omar, Dianita, Douglas, Manuel Rojas y por último pero no menos importante a mi muy querido Presidente Inrre Alejandro, de todos guardo lindos recuerdos y grandes cosas gracias por el apoyo y el cariño estoy segura que sin ustedes no hubiera sido lo mismo, gracias por hacer más llevadero el camino, los quiero mucho.

A la Sra. Aura y al Sr. Rodolfo, por el cariño y por haberme abierto las puertas de su casa. También a la familia Padrón y Ereu Blanco, así como a mis viejas amigas Mafer, Blanca y Marie por el apoyo en los momentos difíciles. A la Lic. Fanny Romaguera por el apoyo y orientación en el desarrollo de este trabajo.

A la Facultad de Ingeniería por haberme formado, en especial a los profesores de la Escuela de Química por haberme retado y por darme los instrumentos que me harán ser un profesional integral.

A la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, por abrirme las puertas y por haberme brindado la ayuda en todo momento, muy especialmente a Víctor y a la Prof. Ruth, a Yoel y Alexander (IUTVAL), y a todos los tesisistas que ahí laboran día a día.

A el Laboratorio de Biotecnología II, muy especialmente a Vincenzo, al CIQ en especial a Margarita, y al IVIC por el apoyo técnico en la caracterización de las síntesis.

A todos muchas gracias Dios los cuide y los bendiga siempre...

Vanessa Josefina Salinas Henríquez

SUMARIO

El objetivo general de esta investigación fue evaluar el sistema cancrinita-sodalita, a partir de la zeolita X con mezcla de aniones sulfato-clorato y sulfito-fosfato, a diferentes concentraciones de hidróxido de sodio, a fin de determinar las fases predominantes.

El desarrollo de la investigación se llevó a cabo en el laboratorio de instrumental y en el laboratorio de Catálisis y Metales de Transición de la Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo.

La metodología que se empleó durante el desarrollo de la investigación consistió en llevar cabo los siguientes pasos: pulverizar la zeolita X para luego impregnarla con las soluciones de sales aniónicas de sulfato-clorato y sulfito-fosfato en diferentes relaciones másicas de las mismas: 0, 25, 50, 75 y 100 % y a concentraciones de hidróxido de sodio 8, 10 y 16 M respectivamente. Luego, se colocó en una estufa a 80°C y a presión autógena por 168 horas (7 días) para la síntesis sulfato-clorato y 240 horas (10 días) para la síntesis sulfito-fosfato. Trascurrido el tiempo de reacción, la misma se retiró de la estufa y se dejó enfriar, para luego neutralizar los sólidos obtenidos con abundante agua, se secaron y fueron caracterizados con distintas técnicas analíticas.

Entre los logros más importantes se tiene que se sintetizó con éxito la zeolita X, ya que en la caracterización de los sólidos obtenidos desaparecieron las bandas características de la misma, lo que evidencia la transformación a sólidos de interés. Además, se distinguió la transformación a fases intermedias, lo que sugiere que el empleo de estas sales aniónicas no dirige a la síntesis por una vía única de reacción.

Se pudo concluir que para 100 % sulfato, se observó la aparición de bandas características de la estructura de la cancrinita. Además la aparición de la banda alrededor de 1150 cm^{-1} indica la oclusión del sulfato en la estructura de los sólidos sintetizados. La presencia del clorato en el gel de reacción favorece la formación de estructuras sodalíticas. Para 100 % sulfito, se obtuvo una estructura definida de cancrinita, así como a bajas concentraciones de sulfito, también se observa la formación de cancrinita siendo este el anión director de la reacción. Además para la reacción con fosfato, se determinó que la concentración de la base es importante, ya que direcciona la reacción de la misma, llegando a formar sodalita octahidratada para una concentración de 16 M.

Las recomendaciones más importantes son: sintetizar la zeolita X a mayor concentración de hidróxido de sodio con las sales aniónicas de sulfato – clorato, esto con la finalidad de observar si a mayor concentración se da la sulfatosodalita, además caracterizar con técnicas analíticas de EDX, área superficial y microscopía electrónica de barrido a los sólidos obtenidos en las síntesis con sulfato-clorato y sulfito-fosfato con la finalidad de verificar lo obtenido por IR y DRX.

SUMMARY

The general objective of the current investigation was to value the synthesis of the system of cancrinite – sodalite, from of the zeolite X with mixture of anions sulfate-chlorate and sulfite- phosphate, to different concentrations of hydroxide of sodium, with the purpose of determining the predominating phases .

The development of this investigation was carried out in the laboratory of instrument and the laboratory of Catalysis and Metals of transitions of the Faculty of Sciences and Technologic of the University of Carabobo.

The methodology that was used during the development of the investigation consisted of keeping to an end the following steps: pulverize the zeolite X, then impregnate with the solutions of anionic salt of sulfate-chlorate and sulfite- phosphate in different anionic compositions (0, 25, 50, 75 and 100% w/w) and to concentrations of hydroxide of sodium of 8 M, 10 M, and 16 M respectively. After that, they were put on the heater at 80°C and autogenous pressure for 168 hours (7 days) for the synthesis with sulfate-chlorate and 240 hours (10 days) for the synthesis with sulfite- phosphate. Once the time of reaction passed by, they were withdrawn from the heater and left off til they got cold. Finally, neutralize the solids with abundant water, they were dried and characterized with different analytic techniques.

Among the most important profits, it is important to mention the following: the synthesis of zeolite X was carried out successfully. During the characterization of the obtained solids, the characteristic bands disappeared showing evidence of solid transformation. In addition, the transformation to intermediate phases was outrageous which suggests that the use of these anionic salts does not lead to the synthesis for only one way of reaction.

It is possible to conclude that for 100 % sulfate, the presence of characteristic bands on the cancrinite structure was observed. Besides, the presence of the bands around 1150 cm^{-1} indicates the occlusion of sulfate in the structure of the synthesized solids. The presence to the chlorate on the reaction gel helps the formation of sodalitic structures. For 100 % sulfite, a defined cancrinite structure was obtained. They same happened with low concentration of sulfite. It was also observed the formation of cancrinite being this one the leading anion of the reaction. Moreover, the concentration of the base is important since it directs the reaction of the phosphate transforming it into octahydrated sodalite for a concentration of 16 M.

The most important recommendations to mention are: synthesize the zeolite X with a higher concentration of hydroxide of sodium, plus the solutions of anionic salts of sulfate-chlorate and sulfite- phosphate, with the purpose of observing if with a higher concentration, it is possible to find the sodalite of sulfate. Furthermore, characterize the solids obtained during the synthesis with sulfate- chlorate and sulfite-phosphate using EDX analytic techniques, the superficial area (SA) and barred microscopy electronic in order to check up the obtained results by IR and DRX.

ÍNDICE GENERAL

	Página
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. ESTABLECIMIENTO DEL PROBLEMA	2
1.1. Planteamiento del problema	3
1.2. Justificación de la investigación	6
1.3. Limitaciones	8
1.4. Alcances	8
1.5. Objetivos	9
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL	10
2.1. Antecedentes	10
2.2. Bases teóricas	14
2.2.1. Estructura de las zeolitas	16
2.2.2. Propiedades y aplicaciones de las zeolitas	18
2.2.3. Clasificación de las zeolitas	21
2.2.4. La zeolita tipo cancrinita	22
2.2.5. La zeolita tipo sodalita	27
2.2.6. Origen y síntesis de la cancrinita y sodalita	29
2.2.7. Tratamiento de los desechos líquidos	32
2.2.8. Contaminación del agua	34
CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO	37
3.1. Síntesis de la zeolita tipo cancrinita-sodalita a partir de las mezclas de aniones: SO_4^{2-} , ClO_3^- Y SO_3^{2-} , PO_4^{3-}	38
3.2. Caracterización de los sólidos	40
3.3. Caracterización de las aguas residuales	43

CAPÍTULO IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS 48

4.1. ANALISIS DE LOS RESULTADOS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR-TF)	48
4.2. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	62
4.3. ANÁLISIS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS DE RESIDUO	72
4.4. ESTABLECIMIENTO DEL ORDEN REACTIVO DE LA ZEOLITA X	73

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES	84
RECOMENDACIONES	85

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 86

APÉNDICES

A. Tablas de datos para la construcción de las curvas de calibración con sulfato y fosfato	89
B. Curvas de Calibración	94
C. Gaceta Oficial de la Republica de Venezuela	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1.1 Proceso de síntesis de la zeolita	5
2.1 Unidades secundarias de construcción (USC) encontradas en las zeolitas	17
2.2 Algunos poliedros presentes en estructuras zeolíticas	18
2.3 Balance de cargas negativas en la estructura tetraédrica, que confiere a la zeolita la capacidad de intercambiar cationes	19
2.4 Caja ϵ de la cancrinita	23
2.5 Secuencia AB-AB de la cancrinita	23
2.6 Estructura de la armazón de la cancrinita	24
2.7 Sitios donde se encuentran ubicados los átomos de Na, Al, Si y O en la cancrinita	25
2.8 Disposición de los átomos de sodio en la estructura de la cancrinita	25
2.9 Sitio II presenta la posición del 1 ^{er} carbonato visto perpendicularmente al anillo de 6 miembros.	27
2.10 Secuencia ABC-ABC de la Sodalita	28
2.11 Estructura de la armazón de la sodalita	28
4.1 Espectros de IR de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{SO}_4^{-2}/\text{ClO}_3^{-}$ de (0-100% en SO_4^{-2}) a una concentración de NaOH 8 M	50
4.2 Espectros de IR de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{SO}_4^{-2}/\text{ClO}_3^{-}$ de (0-100% en SO_4^{-2}) a una concentración de NaOH 10 M	52
4.3 Espectros de IR de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{SO}_4^{-2}/\text{ClO}_3^{-}$ de (0-100% en SO_4^{-2}) a una concentración de NaOH 16 M	54
4.4 Espectros de IR de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{SO}_3^{-2}/\text{PO}_4^{-3}$ de (0-100% en SO_3^{-2}) a una concentración de NaOH 8 M	56
4.5 Espectros de IR de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{SO}_3^{-2}/\text{PO}_4^{-3}$ de (0-100% en SO_3^{-2}) a una concentración de NaOH 10 M	58
4.6 Espectros de IR de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{SO}_3^{-2}/\text{PO}_4^{-3}$ de (0-100% en SO_3^{-2}) a una concentración de NaOH 16 M	60
4.7 Difracción de rayos X de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{SO}_4^{-2}/\text{ClO}_3^{-}$ a una concentración de NaOH 8 M	65
4.8 Difracción de rayos x de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico	

	$\text{SO}_4^{-2}/\text{ClO}_3^{-}$ a una concentración de NaOH 10 M	66
4.9	Difracción de rayos X de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{SO}_4^{-2}/\text{ClO}_3^{-}$ a una concentración de NaOH 16 M	67
4.10	Difracción de rayos X de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{SO}_3^{-2}/\text{PO}_4^{-3}$ a una concentración de NaOH 8 M	69
4.11	Difracción de rayos X de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{SO}_3^{-2}/\text{PO}_4^{-3}$ a una concentración de NaOH 10 M	70
4.12	Difracción de rayos X de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{SO}_3^{-2}/\text{PO}_4^{-3}$ a una concentración de NaOH 16 M	71
4.13	Espectros de IR de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{NO}_3^{-}/\text{Cl}^{-}$ de (0-100% NO_3^{-}) a una concentración de NaOH 3 M	77
4.14	Espectros de IR de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{NO}_3^{-}/\text{Cl}^{-}$ de (0-100% NO_3^{-}) a una concentración de NaOH 3 M	78
4.15	Difracción de rayos X de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{NO}_3^{-}/\text{Cl}^{-}$ a una concentración de NaOH 3 M	79
4.16	Difracción de rayos X de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{Cl}^{-}/\text{CrO}_4^{-2}$ a una concentración de NaOH 3 M a 40 horas de reacción.	80
4.17	Difracción de rayos X de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{Cl}^{-}/\text{CrO}_4^{-2}$ a una concentración de NaOH 8 M a 40 horas de reacción.	81
4.18	Difracción de rayos X de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{Cl}^{-}/\text{CrO}_4^{-2}$ a una concentración de NaOH 3 M a 120 horas de reacción.	82
4.19	Difracción de rayos X de la síntesis de los sólidos a partir molibdato a una concentración de NaOH 3 M a diferentes horas de reacción.	83
A.1	Difractogramas característicos de algunas fases de la zeolita sintetizada	90
B.1	Curva de calibración de sulfatos con UV visible	94
B.2	Curva de calibración de fosfatos con UV visible	95

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
2.1 Aplicación Industrial de las zeolitas	20
2.2 Clasificación de las zeolitas	21
2.3 Clasificación de las zeolitas según el contenido de silicio	22
3.1 Reactivos empleados en la síntesis de la zeolita X	38
3.2 Porcentaje en peso de cada anión	39
3.3 Cantidad en gramos para el porcentaje en peso del par Sulfato-Clorato	39
4.1 Bandas IR características de la zeolita X	48
4.2 Ángulos de difracción de 2θ característicos de la zeolita X	62
4.3 Ángulos de difracción de 2θ característicos de la zeolita tipo cancrinita	63
4.4 Ángulos de difracción de 2θ característicos de la zeolita tipo sodalita fosfatos	63
A.1 Formación de fases de aluminosilicatos como una función de la Temperatura y la naturaleza del anión de compensación	89
A.2 Bandas de absorción en el espectro de infrarrojo para escala de Laboratorio (cm^{-1})	90
A.3 Datos experimentales de pH en las aguas de residuo	92
A.4 Datos experimentales de absorbancia en las aguas de residuo	92
A.5 Datos experimentales de pH en los desechos líquidos	93
A.6 Datos experimentales de absorbancia en los desechos líquidos	93

INTRODUCCIÓN

La presente investigación tiene como objetivo principal evaluar el sistema cancrinita-sodalita, a partir de la síntesis de la zeolita X con mezcla de aniones sulfato-clorato y fosfato-sulfito, a diferentes concentraciones de hidróxido de sodio, a fin de determinar las fases predominantes. Para ello se debe sintetizar el sistema a partir de la zeolita X en diferentes relaciones másicas de las mezclas aniónicas: (0, 25, 50, 75 y 100) % p/p y a concentraciones de hidróxido de sodio 8, 10 y 16 M respectivamente. Además se caracterizan los desechos líquidos generados en la neutralización de los sólidos, así como también, se establece un orden de reacción de la zeolita X, según las sales aniónicas con las que se sintetice y las condiciones de reacción.

El presente trabajo está enmarcado en el área de Catálisis, Metales de Transición y Petroquímica, enfocado en la síntesis y caracterización de materiales como la zeolita, con características muy peculiares, lo que lo hace un sólido interesante debido a sus diversas aplicaciones y usos.

En el proceso de síntesis, la zeolita se pulveriza y se impregna con las soluciones de sales aniónicas de sulfato-clorato y fosfato-sulfito en diferentes relaciones másicas de las mismas: 0, 25, 50, 75 y 100 % y a concentraciones de hidróxido de sodio 10 y 16 M respectivamente. Luego, se coloca en una estufa a 80°C a presión autógena por 168 horas (7 días) para la síntesis sulfato-clorato y 240 horas (10 días) para la síntesis fosfato-sulfito. Transcurrido el tiempo de reacción, la misma se retira de la estufa y se deja enfriar, para luego neutralizar los sólidos obtenidos con abundante agua, se secan y son caracterizados, primero con espectroscopia de infrarrojo, se analizan todos los sólidos obtenidos, luego se analizan por difracción de rayos X tomando como base los resultados más relevantes de cada par aniónico determinado por espectroscopia de Infrarrojo. Los desechos líquidos generados en la neutralización de los sólidos, son caracterizados por medio de la medición de pH, así como se determina las concentraciones de los aniones por la técnica de UV visible.

El presente trabajo está estructurado en cuatro capítulos. El primer capítulo presenta el planteamiento del problema, justificación, limitaciones y alcances como también los objetivos de la investigación. El capítulo II contiene el marco teórico referencial, en el cual se dan a conocer los antecedentes de la investigación y las bases teóricas necesarias para soportar la misma. La descripción de cada una de las actividades realizadas para cumplir con los objetivos planteados se encuentra enmarcada en el marco metodológico el cual corresponde al capítulo III. En el capítulo IV se muestra el análisis de los resultados obtenidos al llevar a cabo la metodología planteada. Finalmente, se presenta el capítulo V donde se encuentran las conclusiones y recomendaciones más importantes obtenidas durante la investigación.

Evaluar el sistema cancrinita-sodalita, sintetizando la zeolita X a partir de las mezclas aniónicas de sulfato – clorato y sulfito – fosfato presenta una innovación en el estudio de la síntesis de zeolitas incorporando nuevas variables como lo son la diversidad de la concentración de NaOH, así como también la incorporación en su estructura de aniones directores de la formación de una fase en preferencia a otra. Además, es importante resaltar que los métodos de síntesis para obtener la zeolita tipo cancrinita en la actualidad, emplea una considerable cantidad de reactivos y por lo tanto los residuos generados son difíciles de procesar incrementando así los costos en la producción.

CAPITULO I. ESTABLECIMIENTO DEL PROBLEMA

En esta sección se dará a conocer el problema en estudio, especificándose su propósito, la situación actual y deseada, así como el objetivo general y los específicos de la investigación. De igual forma se presentan las razones que justifican la investigación, las limitaciones y el alcance de la misma.

1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

La Universidad de Carabobo ha fomentado por medio de la Facultad de Ciencias y Tecnologías el desarrollo de nuevas líneas de investigación científica y tecnológica según las prioridades y necesidades tanto nacionales como regionales en las áreas de Ecología, Biotecnología, Tecnología de Alimentos, Tecnología de Medicamentos, Materiales, Corrosión, Energía, Petroquímica, Computación, Instrumentación entre otros.

En este aspecto, el grupo de investigadores del Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición, Petroquímica, se ha dedicado al estudio de la síntesis de las zeolitas, debido a sus diversas aplicaciones y usos, entre los cuales cabe mencionar su utilidad como soportes de plaguicidas, tratamiento de aguas residuales, catalizadores de la industria petroquímica y más recientemente como soporte de fármacos.

En las síntesis se busca obtener productos a partir de sustancias más simples. Las zeolitas tipo cancrinita y la sodalita presentan una relación Sílice/Aluminio igual a uno ($\text{Si/Al} = 1$), siendo unas de las pocas que presentan aniones de compensación en su estructura; por lo que la cancrinita puede ser sintetizada bajo condiciones similares a la sodalita, y la formación de una estructura en preferencia a la otra generalmente resulta, entre otros factores, de la simetría y la carga del anión.

Un factor importante en la síntesis de estos sólidos es la concentración de NaOH en el gel de reacción. Altas concentraciones de base (16 M), producen

preferentemente la sodalita; mientras que concentraciones medias de NaOH, conducen a la formación de cancrinita.

A diferencia de los estudios efectuados por otros investigadores, pocos han mostrado interés en combinar, en forma metódica, cargas de aniones en los geles de reacción y a concentraciones límites, que favorezca, como se explicó anteriormente, la formación de cancrinita, sodalita o una única zeolita con ambos aniones incorporados. Es por ello que este trabajo representa una contribución al estudio del sistema cancrinita-sodalita utilizando diferentes porcentajes en peso de los aniones sulfato-clorato y fosfato-sulfito a dos concentraciones de NaOH determinadas, a fin de determinar las fases predominantes bien sea cancrinita, sodalita o una fase intermediaria. Además se caracterizará los sólidos sintetizados empleando diversas técnicas analíticas, en los Laboratorios de Instrumental de la Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo.

En el proceso de síntesis, la zeolita se pulveriza y se impregna con las soluciones de sales aniónicas de sulfato-clorato y fosfato-sulfito en diferentes relaciones másicas de las mismas: 0, 25, 50, 75 y 100 % y a concentraciones de hidróxido de sodio 8, 10 y 16 M respectivamente. Luego, se coloca en una estufa a 80°C a presión autógena por 168 horas (7 días) para la síntesis sulfato-clorato y 240 horas (10 días) para la síntesis fosfato-sulfito. Trascurrido el tiempo de reacción, la misma se retira de la estufa y se deja enfriar, para luego neutralizar los sólidos obtenidos con abundante agua, se secan y son caracterizados con distintas técnicas analíticas.

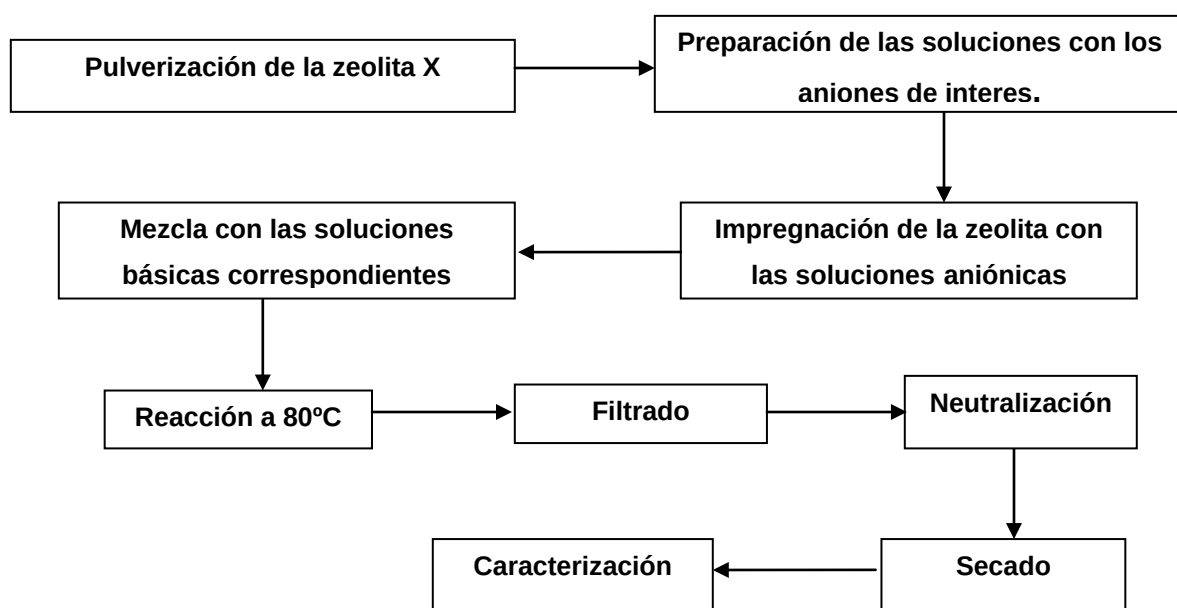
Debido a que en el proceso de la síntesis de la zeolita, se generan aguas de residuo las cuales no pueden ser descartadas directamente a la planta de tratamiento ya que no cumplen con las normas que regulan las características de las mismas antes de ser desechadas, por lo tanto se debe hacer caracterización y tratamiento de dichas aguas, para que cumplan con las especificaciones según la Ley de Protección Ambiental.

La caracterización se hace de acuerdo al método estándar, haciendo medición del pH de las aguas, así como la determinación de las concentraciones de fosfato y sulfato presentes en las mismas por medio del análisis espectral de UV visible.

Una vez determinadas las características de las aguas, como lo son pH y concentración de fosfato y sulfato, se hace tratamiento de las mismas, para que sean aptas de descartar a la planta de tratamiento y devueltas al ambiente.

La figura 1.1 representa un diagrama de flujo que describe el proceso de síntesis de la zeolita a nivel del laboratorio.

Fig.1.1 Proceso de la síntesis de la zeolita



1.1.1 SITUACIÓN ACTUAL

La síntesis de zeolitas cancrinitas o sodalitas reportada en las bibliografías, en su mayoría se realizan utilizando una única concentración de base (NaOH) y un único anión. Sin embargo, los métodos de síntesis pueden involucrar diversos aniones mezclados y basicidades diferentes, pero son pocas las experiencias realizadas bajo estas condiciones.

1.1.2 SITUACIÓN DESEADA

Conocer la influencia de los parámetros (mezcla aniónica a diferentes concentraciones básicas) en la síntesis de las zeolitas cancrinita y sodalita, para así determinar los factores que favorezcan la síntesis de una zeolita en particular o una fase intermedia entre ambas zeolitas.

1.2 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Una de las principales funciones de los investigadores se basa en realizar trabajos que en un futuro tengan como resultado la producción de materiales que aporten una mejora en procesos y/o implementar nuevas metodologías. En vista de ello, en este trabajo se propone desarrollar una nueva vía de síntesis de zeolitas cancrinita y sodalitas con el empleo de la mezcla de aniones (sulfato-cloruro y fosfato-sulfito), tomando en cuenta que la generación de residuos y desechos no perjudiquen al medio ambiente.

Por otra parte, la Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo cuenta con el espacio físico y los reactivos necesarios, así como los equipos para realizar dichas experiencias. Además, también dispone de una serie de experiencias anteriores de este tipo de síntesis realizadas bajo dichas condiciones pero utilizando otras mezclas aniónicas.

En cuanto a la conveniencia, esta investigación presenta una innovación en el estudio de la síntesis de zeolitas incorporando nuevas variables como lo son la diversidad de la concentración de NaOH, así como también la incorporación en su estructura de aniones directores de la formación de una fase en preferencia a otra. Es importante recalcar que durante la elaboración del presente trabajo de investigación se llevarán a cabo prácticas que permitirán reforzar conocimientos y habilidades adquiridas a lo largo de la carrera universitaria, específicamente en las áreas de química analítica, química orgánica y su respectivo laboratorio, además de ofrecer una experiencia en el área de la investigación.

Entre las implicaciones prácticas está el hecho que se aporta información sobre la síntesis de la zeolita con diferentes concentraciones básicas y utilizando diferentes relaciones másicas de aniones directores de su estructura.

De igual manera, esta investigación presenta un aporte metodológico ya que se establecerá la implicación de nuevo grupos de aniones ofreciendo una ejemplificación para el desarrollo de nuevas investigaciones en esta área, además se aumenta el tiempo de reacción a las que habitualmente se hacen esta síntesis para estudiar la influencia de dicha variable. Todo esto, para establecer un orden del poder direccionante de los aniones correspondientes para la síntesis de la zeolita cancrinita y sodalita.

Existen pocos trabajos sobre la síntesis de estas zeolitas, en donde se involucran relaciones másicas de pares aniónicos, es por ello que nuestra investigación busca implementar una metodología para obtener estos sólidos y así contribuir con el desarrollo del área de los tamices moleculares. Además, es importante resaltar que los métodos de síntesis para obtener la zeolita tipo cancrinita en la actualidad, emplea una considerable cantidad de reactivos y por lo tanto los residuos generados son difíciles de procesar incrementando así los costos en la producción.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo General

Evaluar el sistema cancrinita-sodalita, a partir de la síntesis de la zeolita X con mezcla de aniones sulfato-clorato y fosfato-sulfito, a diferentes concentraciones de hidróxido de sodio, a fin de determinar las fases predominantes.

1.3.2 Objetivos Específicos

1.3.2.1 Sintetizar el sistema cancrinita-sodalita a partir de zeolita X, para obtener los sólidos en cuya estructura contengan aniones de sulfato y/o clorato.

1.3.2.2 Sintetizar el sistema cancrinita-sodalita a partir de zeolita X, para obtener los sólidos en cuya estructura contengan aniones de fosfato y/o sulfito.

1.3.2.3 Caracterizar los sólidos sintetizados del sistema cancrinita-sodalita empleando diversas técnicas analíticas, para determinar las fases predominantes en los sólidos.

1.3.2.4 Caracterizar las aguas de residuo obtenidas en la neutralización de los sólidos sintetizados con la finalidad de proponer un tratamiento de las mismas o un uso antes de ser desechadas.

1.3.2.5 Establecer mediante experiencias anteriores un orden de reacción de la zeolita X en presencia de diferentes sales aniónicas y concentraciones, con la finalidad de identificar su aplicación en las diferentes ramas de la industria.

1.4 LIMITACIONES Y ALCANCES

Por ser un trabajo de investigación la misma cuenta con limitaciones, entre las cuales están:

- En la Facultad de Ciencias y Tecnología (FACYT) específicamente en el Departamento de Química existen problemas con la electricidad, lo que pudiera retardar de alguna manera u otra el desarrollo experimental de la misma.
- Para la caracterización de los sólidos resultantes de la síntesis se utilizan equipos especiales tales como Espectrofotómetro de Infrarrojo, y otros; algunos de los cuales se encuentran en los laboratorios de la Universidad de Carabobo, pero los mismos presentan defectos lo que afecta el análisis de dichos sólidos.

En cuanto al alcance, con los resultados obtenidos luego del desarrollo del presente trabajo, se determinará la concentración a la cual se muestre una mejor formación de la zeolita tipo cancrinita o de la zeolita tipo sodalita así como también la relación másica del par aniónico que favorezca dicha formación.

Asimismo, se procura devolver las aguas residuales al ambiente en el mejor estado posible, buscando de alguna manera contribuir con la protección al ambiente y el cumplimiento de las normas establecidas en la Ley Orgánica de Protección al ambiente.

CAPITULO II. MARCO TEORICO REFERENCIAL

En este capítulo se presenta un resumen de investigaciones realizadas en el área de estudio, que bien sea por su contenido o metodología servirán de base para el desarrollo del Trabajo Especial de Grado. También, se presentan las bases teóricas que sustentan la investigación.

2.1 ANTECEDENTES

En el siguiente se presentan algunas referencias de trabajos anteriores sobre la síntesis de zeolitas los cuales sirven de soporte bibliográfico para la investigación que se está desarrollando.

ALVAREZ, Ruth (2005) **“SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA CANCRINITA-SODALITA A PARTIR DE LAS MEZCLAS ANIONICAS NITRATO-CLORURO Y NITRATO-MOLIBDATO”** Universidad de Carabobo.

El objetivo principal de esta investigación fue el estudió la síntesis y caracterización del sistema cancrinita-sodalita, a partir de la mezcla de aniones nitrato-cloruro y nitrato-molibdato, en diferentes relaciones másicas (0, 25, 50, 75 y 100 %) usando para ello diferentes concentraciones de hidróxido de sodio (3, 8 y 16 M).

Los resultados más importantes fueron que para ambos sistemas estudiados, se da la transformación de zeolita X a zeolita tipo cancrinita en presencia de nitrato (de 2 a 100%) y a todas las concentraciones de NaOH en que fueron hechas las experiencias. En esta investigación no se evidenció la formación de una fase intermedia entre la zeolita cancrinita y la sodalita. Los resultados revelaron un mayor poder director del ión nitrato en relación al ión cloruro.

Esta investigación difiere del presente, en que el grupo de aniones que se utilizaron son distintos, además que estudia la influencia de la adición del nitrato con otro anión, ya que el nitrato es un anión con triple eje de rotación que, generalmente,

propicia la formación de la estructura hexagonal de la cancrinita, mientras que iones monoatómicos como el cloruro, y aniones de baja simetría como el nitrito, generan la estructura de la sodalita.

OCANTO, Freddy; LINARES, Carlos Felipe (2004) **“ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL PAR ANIONICO NO_3^- - Br^- EN LA SÍNTESIS DEL SISTEMA CANCRINITA – SODALITA”** Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales.

El objetivo principal de esta investigación fue estudiar la influencia del par aniónico nitrato y bromuro en la síntesis del sistema cancrinita-sodalita.

Se estudió la influencia de la composición aniónica nitrato-bromuro en la síntesis del sistema cancrinita-sodalita utilizando diferentes concentraciones de NaOH (3, 8 y 16 M). La síntesis se realizó a partir de la zeolita X, a 80°C y presión autógena por 40 h. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por: espectroscopia infrarrojo (IR-TF), difracción de rayos X (DRX), análisis elemental por EDX y área superficial (AS). Con 100% bromuro y a una concentración de NaOH de 3 M se generó una mezcla de zeolita X con hidroxisodalita, mientras que a 8 y 16 M se observó la transformación a bromosodalita.

Para el resto de las composiciones aniónicas estudiadas (25, 50, 75 y 100% p/p) y para todas las concentraciones de base se obtuvo cancrinita nitrada. La técnica de EDX corroboró estos resultados. En las condiciones de trabajo, bajo las cuales se realizó esta investigación, no se evidenció la presencia de una fase intermedia.

La similitud con el presente trabajo está en la metodología desarrollada en la síntesis de la zeolita, ya que esta es la base de dicha investigación, por otra parte se enfoca sólo en la formación de zeolitas tipo cancrinita-sodalita con un solo par aniónico mientras que el presente trabajo de investigación utiliza dos pares aniónicos para tal fin.

LINARES, Carlos (2001) **“UN METODO EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS TIPO CANCRINITA”** Universidad de Carabobo.

El objetivo principal fue sintetizar y caracterizar zeolitas tipo cancrinitas en condiciones de baja severidad en cuanto a temperatura, presión y tiempo de cristalización.

Los resultados mostraron que la cancrinita no participan activamente en la reacción de estudio, a pesar de la presencia de aniones carbonatados y una relación Si/Al baja, debido quizás, a la imposibilidad del reactivo a penetrar las cavidades de la zeolita que se encuentran bloqueadas por la presencia de los iones carbonatos.

La similitud con el presente trabajo está en la metodología desarrollada en la síntesis de la zeolita, ya que esta es la base de dicha investigación, por otra parte se enfoca sólo en la formación de zeolitas tipo cancrinita mientras que esta investigación, se enfoca en las condiciones bajo las cuales se puede dar la formación de zeolita tipo cancrinita o se prefiera la formación de la zeolita tipo sodalita.

LINARES, Carlos y Colaboradores. (2001) **“STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS”**. Monte Piere. Francia.

En esta investigación se modificó la zeolita X con geles de NaOH y Na_2CO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ usando tres veces el volumen correspondiente a la humedad incipiente de la zeolita, para lograr la síntesis de la cancrinita a partir de la Zeolita X.

Entre los resultados más importantes se obtuvo que no se detectó ninguna fase diferente a la cancrinita. El uso de las sales de Mg, Al o la mezcla de ambos metales condujo a la cancrinita con porcentajes diferentes de carbonatos y nitratos.

Este antecedente presenta similitud con la investigación que se va a llevar a cabo en la metodología de modificar la zeolita X con geles de NaOH para lograr la síntesis de la cancrinita a partir de la Zeolita X. La diferencia básica es que en este

trabajo no se involucra la influencia de distintas relaciones másicas de aniones en la síntesis.

LOPEZ, Soraya (2000) **“SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE INTERCRECIMIENTOS DE ZEOLITAS DEL SISTEMA MFI/MEL”** Universidad de Carabobo

El objetivo principal de esta investigación fue controlar la proporción de intercrecimientos de zeolitas del sistema MFI / MEL por síntesis directa.

Los principales resultados fue que se obtuvieron intercrecimientos para tres proporciones de mezclas templantes (75% TPABr / 25% TBABr, 50% TBABr, 75% TBABr) en gel reactante. Las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido muestran la formación de cristales de una morfología intermedia con respecto a los sistemas puros, que oscilan entre 3 y 5 μm , con crecimientos de dominios pequeños.

La similitud de esta investigación con el trabajo que se está desarrollando radica en que ambos trabajos tratan la síntesis de la zeolita con diferentes relaciones másicas de aniones directores. La diferencia con esta nueva investigación está en el tipo de agente director, en este caso, el agente director es orgánico mientras que en el presente trabajo son agentes directores especies inorgánicas.

2.2 BASES TEORICAS

ZEOLITAS

El término *zeolita*, proviene del nombre griego *zeo* (*hervir*) y *lithos* (*piedra*) porque hervían cuando se calentaba. A partir de entonces, las zeolitas se han considerado como un grupo de minerales naturales, que presentan propiedades particulares como el intercambio de iones y la desorción reversible de agua.

Smith definió la zeolita como un silicoaluminato con una estructura de cavidades ocupadas por iones y moléculas de agua; ambos, tienen considerable facilidad de movimiento y permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible. En la actualidad, este término engloba a un gran número de materiales naturales y sintéticos con características estructurales comunes: principalmente un esqueleto cuyo armazón es periódico y está formado por la combinación tridimensional de tetraedros de elementos tales como: Si, Al, B, Ge, Ga, Fe, Co, P, etc.; unidos entre sí por átomos de oxígeno comunes. **(SMITH, 1963)**

La principal característica de las zeolitas proviene de su estructura esquelética atómica, en donde el arreglo de los tetraedros genera la estructura porosa creando a su vez los arreglos regulares de canales y/o cavidades. Dichos poros son de tal uniformidad de diámetro que pueden alojar selectivamente algunas moléculas dentro de la estructura interna del cristal así mismo como excluir otras basadas en sus dimensiones moleculares. Lo antes descrito se conoce como *Tamizado Molecular*, que se utilizó al inicio de la comercialización de las zeolitas.

El número de cationes presentes dentro de una estructura zeolítica está determinado por el número de tetraedros AlO_4^- incluidos en el esqueleto. Estos se originan por la sustitución isomórfica del Al^{3+} por Si^{4+} dentro del poliedro, generando una carga negativa residual en el aluminio del esqueleto. Esta carga negativa se

compensa por cationes presentes en la síntesis y se mantiene en los intersticios de la estructura durante la cristalización.

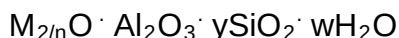
La incorporación de moléculas de agua (su localización y extensión) a la estructura depende de la arquitectura global de la estructura molecular de la zeolita, por ejemplo: el tamaño, la forma de las cavidades y canales presentes, el número y naturaleza de los cationes en la estructura. Dicha estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una gran superficie interna en relación con su superficie externa, por tanto, la microporosidad de estos sólidos es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que lo rodea. Esta transferencia está limitada por el diámetro de los poros de las zeolitas, ya que sólo podrán salir del espacio intracrystalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra. **(MERLINO, 1991)**

Con respecto a la capacidad de adsorción de las zeolitas depende específicamente del volumen y del diámetro de los poros, permitiendo así que sean utilizadas como absorbentes en procesos de purificación de gases y solventes, y en procesos de separación física de hidrocarburos.

A nivel de la naturaleza existen silicoaluminatos muy ricos en aluminio, entre ellos tenemos las zeolitas A y X, utilizadas como intercambiadores iónicos para disminuir la dureza de aguas domésticas e industriales y para la purificación de aguas servidas. La capacidad de intercambio hace que las zeolitas sean aprovechadas en los últimos tiempos como soporte de fertilizantes, drogas medicinales y desechos tóxicos. Los numerosos procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina utilizan catalizadores a partir de zeolitas. Por su mejora en la actividad y selectividad ha traído consigo el reemplazo de catalizadores convencionales por zeolitas. **(MEIR, 2001)**

2.2.1 ESTRUCTURAS DE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos presentan la fórmula empírica siguiente.



en donde, M representa el ion intercambiable, n su estado de oxidación, y es 2 o mayor y w representa el agua contenida en los orificios de la zeolita. **(BARRER, 1970)**

Las zeolitas presentan una unidad estructural básica o "unidad primaria de construcción" que es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central generalmente de silicio y aluminio (TO_4). A pesar de las pequeñas diferencias en las entalpías libres de formación entre silicoaluminatos de diversas estructuras, se hace difícil concebir la construcción de su orden espacial como una simple secuenciación de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 en el medio de síntesis. Es por ello, que se ha visualizado su formación a través de la existencia, en el gel de síntesis, de unidades estructurales comunes o "unidades secundarias de construcción" (USC), originadas por la unión de tetraedros. La combinación sencilla de estas especies, conduce a las diferentes estructuras cristalinas de zeolitas.

Meier, mediante estudios cristalográficos propuso la clasificación estructural de las zeolitas basada en la existencia de ocho unidades secundarias de construcción. Posteriormente, y como consecuencia de la elucidación de estructuras de nuevas zeolitas, se ha ampliado el número de unidades secundarias de construcción (USC) hasta un número de 18. **(MEIER, 1968)**

La *figura 2.1* presentada a continuación, representa las diferentes USC encontradas en las zeolitas.

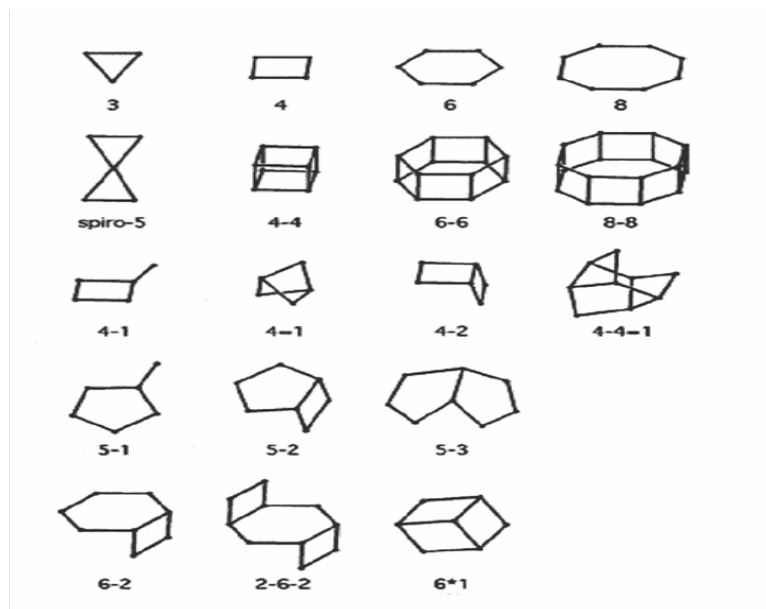


Fig. 2.1 Unidades secundarias de construcción (USC)

A partir de estas USC se ha propuesto una clasificación estructural de las zeolitas, en donde cada grupo o familia de zeolita viene caracterizado por una USC particular. En algunos casos las estructuras de las zeolitas pueden describirse más fácilmente a través de unidades poliédricas algunas de las cuales se muestran en la *figura 2.2*. Esta clasificación es justificada debido a que pueden existir diferentes especies de zeolitas con un mismo esqueleto.

Se puede observar que en las dieciocho unidades secundarias de construcción propuestas, se denota solamente el esqueleto de silicoaluminato y la posición de los átomos de silicio y/o aluminio. El oxígeno se supone ubicado entre el espacio de un átomo y otro. Se excluye consideraciones en cuanto a los sitios ocupados por el catión y las moléculas de agua dentro de las cavidades y canales del esqueleto.

La *figura 2.2*, muestra que cada estructura secundaria de construcción contiene anillos de tetraedros lo cual es equivalente para anillos de átomos de oxígeno que se describen como cuatro anillos simples, seis anillos simples, entre otros.

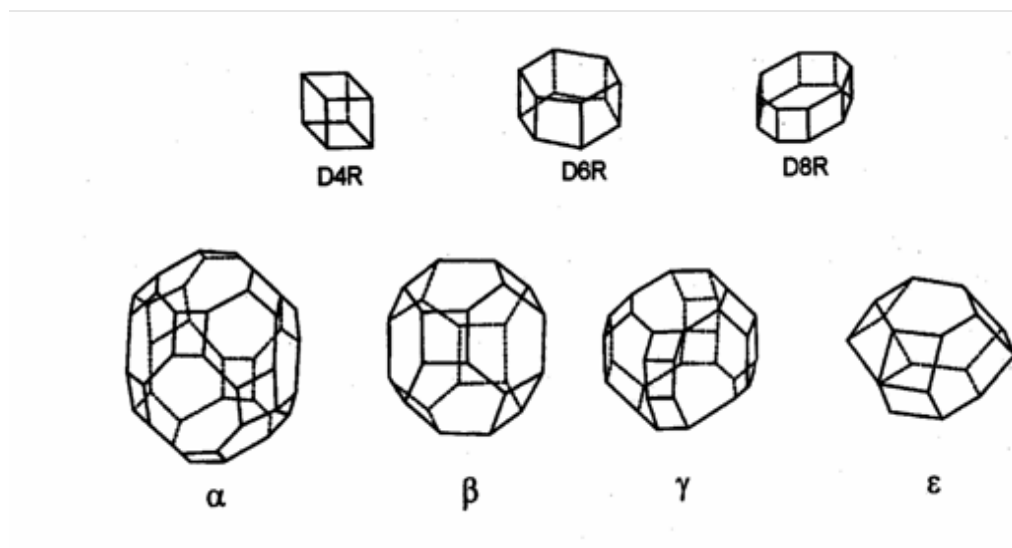


Fig. 2.2 Algunos poliedros presentes en estructuras zeolíticas: D4R o doble anillo de 4 miembros; D6R o doble anillo de 6 miembros (prisma hexagonal); D8R o doble anillo de 8 miembros; α (26-edro- Tipo I) o cubo octaedro truncado; β (14-edro Tipo 1) u octaedro truncado; γ (18-edro); caja undecaedra o caja ϵ (11-edro)

Una vez que las estructuras secundarias de construcción se juntan para crear las mallas infinitas, éstas conforman grandes anillos que contienen ocho, diez o doce anillos unidos al tetraedro, estos anillos son importantes en las formas estructurales y frecuentemente son denominadas ventanas de oxígeno.

2.2.2 PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LA ZEOLITA

Una de las posibles aplicaciones de las zeolitas, es su capacidad para actuar como tamiz molecular debido a la propiedad de adsorber otras moléculas dentro de su estructura. Ellas también pueden perder agua con facilidad, dejando de este modo más espacios libres para que puedan entrar otras moléculas en su microporosidad. (BURTON, 1999)

Otra propiedad muy interesante de las zeolitas es su capacidad para intercambiar cationes, este hecho se debe a la presencia de iones aluminio trivalente, que

sustituyendo al silicio tetravalente en los tetraedros, originan un desequilibrio en la estructura caracterizado por un exceso de cargas negativas (*figura 2.3*).

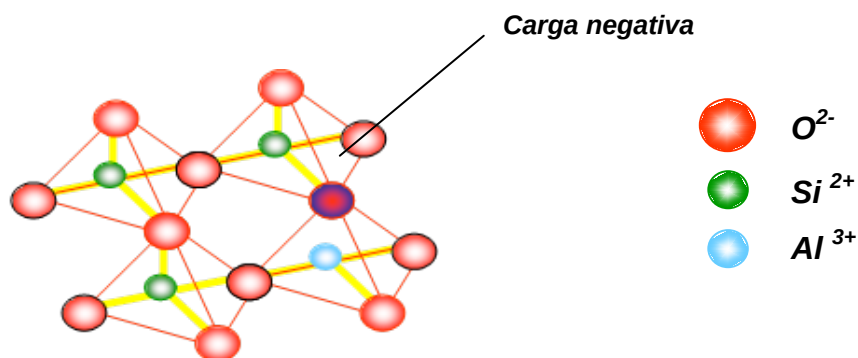


Fig.2.3 Balance de cargas negativas en la estructura tetraédrica, que confiere a la zeolita la capacidad de intercambiar cationes.

Para compensar este exceso de cargas negativas, las zeolitas incorporan en sus estructuras cationes de Na^+ , K^+ y Ca^{2+} . Estos cationes son fácilmente intercambiables por otros, los que confiere a la zeolita una elevada capacidad de intercambio catiónico (CIC). Mediante este intercambio, otros cationes metálicos u orgánicos pueden introducirse en la zeolita y así, modificar sus propiedades catalíticas o de tamiz molecular.

Las aplicaciones más comunes a nivel industrial de las zeolitas se encuentran resumidas en la tabla 2.1:

Tabla 2.1: Aplicación industrial de las zeolitas. (BARRER, 1970)

ADSORCIÓN	
PURIFICACIÓN: ▪ Endulzamiento de gases (remoción de azufre del gas natural). ▪ Purificación de gases industriales (adsorción de CO₂ y agua). ▪ Anticontaminantes ambientales: Adsorción de NO_x y SO_x provenientes de la combustión de gasolinas ▪ Eliminación de compuestos orgánicos de residuales industriales y aguas superficiales. ▪ Soporte de plaguicidas.	SEPARACIÓN: ▪ Parafinas lineales de ramificadas. ▪ Xileno. ▪ Olefinas.
CATALIZADORES Y SOPORTES DE CATALIZADORES	
▪ Craqueo catalítico. ▪ Hidrocraqueo. ▪ Hidroisomerización ▪ Transformación de metanol en gasolina. ▪ Alquilación. ▪ Isomerización de aromáticos C₈. ▪ Polimerización. ▪ Síntesis orgánica. ▪ Química Inorgánica.	
INTERCAMBIO IÓNICO	
▪ Ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Ca²⁺ y Mg²⁺). ▪ Eliminación de iones NH₄⁺ de aguas servidas. ▪ Soporte de fertilizantes y drogas medicinales. ▪ Almacenamiento de desechos radioactivos (Cs²⁺ y Se²⁺).	

2.2.3 CLASIFICACIÓN DE LAS ZEOLITAS

Considerando el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros, por los cuales se accede al espacio intracristalino, hace que se pueda establecer una clasificación para las zeolitas según se indica en la *tabla 2.2*.

Tabla 2.2. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros.

<i>Zeolita</i>	<i>Átomos de oxígeno que forman la abertura</i>	<i>Diámetro de poro</i>	<i>Ejemplo</i>
<i>Poro extragrande</i>	<i>18</i>	<i>$9 < \theta$</i>	<i>MCM-9, VPI-5</i>
<i>Poro grande</i>	<i>12</i>	<i>$6 < \theta < 9$</i>	<i>Y, β, Ω</i>
<i>Poro mediano</i>	<i>10</i>	<i>$5 < \theta < 6$</i>	<i>ZSM-5 ZSM-11</i>
<i>Poro pequeño</i>	<i>8</i>	<i>$3 < \theta < 5$</i>	<i>Eritronita, A</i>

Con respecto al contenido de silicio, hay una clasificación muy particular, ya que hasta ahora se ha logrado tal clasificación sólo para las zeolitas más comunes; aquellas que presentan Al y Si en su estructura. De acuerdo a esto se pueden dividir según el contenido de silicio en:

- Zeolitas de bajo contenido, en las cuales la relación Si/ Al varía entre 1 y 1,5.
- Zeolitas de contenido medio, con una relación de Si/ Al igual a 2,5 y
- Zeolitas de alto contenido, que presentan una relación Si/ Al igual a 10.

La relación Si/Al tiene gran influencia tanto en las propiedades físicas como químicas, así como también en la capacidad de intercambio de la zeolita, dicha relación se puede observar en la siguiente *tabla 2.3*.

Tabla 2.3: Clasificación de las zeolitas según el contenido de silicio.

Contenido de Silicio	Relación Si/ Al	Tipo de zeolita
Bajo	$10 < Si/ Al < 1,5$	A y X
Intermedio	$1,5 < Si/ Al < 10$	Naturales: Eritronita, Chabazita, Mordenita. Sintéticas: Y, L
Alto	$10 < Si/ Al < \infty$	ZSM-5 y ZSM-11
Silícica	Sin Al	Silicalita

2.2.4 LA ZEOLITA TIPO CANCRINITA

La cancrinita es un mineral perteneciente al grupo feldespatoides debido a su bajo contenido en silicio, siendo su relación Si/Al igual a 1, es por naturaleza porosa de fórmula química $[Na_6Ca_2(CO_3)_2 \cdot 2H_2O] [Al_6Si_6O_{24}]$. Algunas características de la misma se presentan a continuación: **(DYER, 1968)**

- ❖ **Tamaño de Poro:** 5,3 -5,6 Å
- ❖ **Cristales translúcidos:** raramente transparentes. Simetría hexagonal: $P6_3$
- ❖ **Clivaje perfecto en tres dimensiones:** prismático. Fractura: irregular. Dureza: 5-6
- ❖ **Gravedad específica:** 2,25 g/cm³
- ❖ **Colores en los que se puede conseguir:** blanco, rosado, azul, naranja, amarillo.
- ❖ **Raya:** blanca.

La cancrinita, por poseer estructuras anchas y abiertas, permite que los iones puedan ser incorporados permitiendo el intercambio de los mismos. **(LINDER, 1996)**

Puede ser sintetizada a través de la preparación de geles que contengan aniones tales como: $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} , MnO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} y N_3^- . **(MORTIER, 1978)**

Además se pueden preparar geles de cationes en medio alcalinos que contengan no sólo sodio sino combinaciones de otros elementos como: litio, cesio, hierro y el selenio. **(GIANNETTO, 2000)**

2.2.4.1 ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA CANCRINITA

El grupo al cual pertenece la cancrinita se caracteriza por presentar anillos paralelos, que se encuentran formados por un tetraedro de SiO_4 y AlO_4^- , donde los átomos de silicio y aluminio se encuentran perfectamente alineados. El tetraedro se encuentra unido por las esquinas para formar pequeñas cajas conocidas como cajas ϵ o cajas undecahedrales, formadas por cinco anillos de seis miembros y seis anillos de cuatro miembros (*figura 2.4*), originando una gran caja de doce (12) anillos con canales a lo largo de la dirección de la hexagonal, eje C, en secuencia AB-AB (*figura 2.5*), dando como resultado un arreglo en pliegue. **(HERMELEER, 1991)**

Estas cajas se encuentran unidas desde el principio hasta el fin por los anillos paralelos (*figura 2.6*). **(LINARES, 2001)**

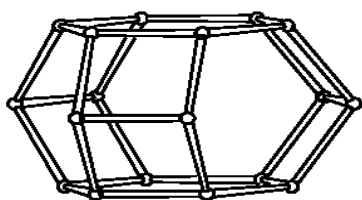


Fig. 2.4 caja ϵ de la cancrinita.

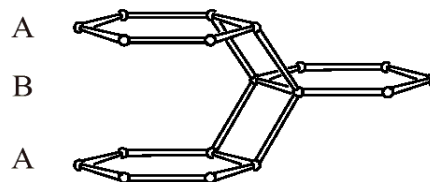


Fig. 2.5 Secuencia AB-AB de la cancrinita

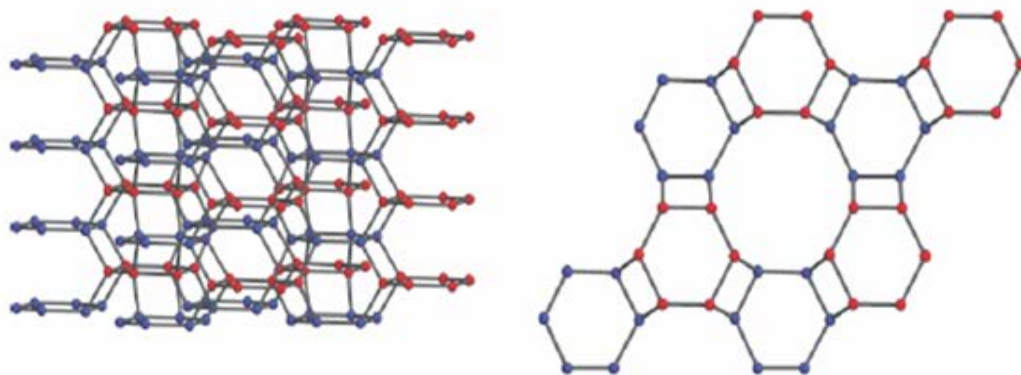


Fig. 2.6 Estructura de la armazón de la cancrinita: izquierda caja undecaedra o caja ϵ ; derecha estructura de una celda vista a lo largo del eje z.

Por estudios realizados por Hassan, y luego refinados por Burton, la cancrinita pertenece al grupo espacial $P6_3$, con las siguientes características de celda: $a=b=12,6595\text{\AA}$, $c = 5,1527\text{\AA}$ y $V = 715,15\text{ cm}^3$. A través de estudios de difracción de rayos X realizados a diferentes formas de cancrinita hidratada se sugieren que en muchas de las cancrinitas sintetizadas con diversas sales, la mayoría de los poros de la estructura se encuentran ocupados por cationes sodio. **(GRUNDY, 1982)**

Burton¹⁰ y colaboradores, a través del análisis Rietveld de datos obtenidos por difracción de neutrones en polvo y tomando como base estudios previos realizado por Hassan, determinaron la presencia de cationes sodio en dos sitios, un sitio I, dentro de la caja de la cancrinita carbonatadas y un sitio II dentro de los poros de la cancrinita muy cercanos a los carbonatos (*figura 2.7*). **(BURTON, 1999)**

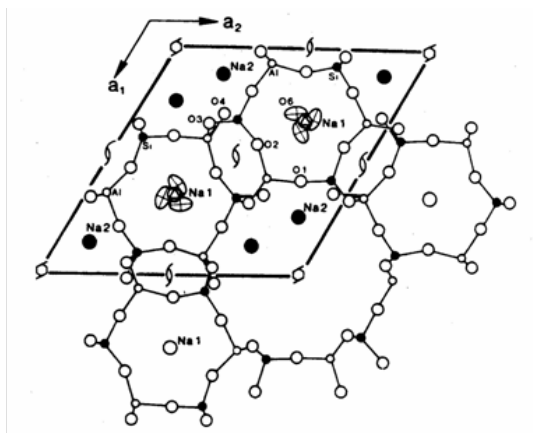


Fig. 2.7 Sitios donde se encuentran ubicados los átomos de Na, Al, Si y O en la cancrinita

En la *figura 2.8* se puede apreciar como el sodio ubicado en el sitio I, se encuentra coordinado trigonalmente a tres átomos de oxígeno (O^2) cuya distancia interatómica es de 2,39 Å y un ángulo O2-Na1-O1 de 114° , muy cercano al reportado para un tetraedro, mientras que la distancia a los átomos de O1 es de 2,91 Å; esta distancia son semejantes a las encontradas por Hassan y Yamzin. El sodio se encuentra centrado a 0,70 Å por encima del anillo de seis miembros dentro de la caja ϵ , las diferencias encontradas con respecto a trabajos anteriores se debe a la presencia de humedad en la muestra estudiada, en la cual la molécula de agua se encuentra coordinada al sodio, atrayéndole ligeramente hacia el plano del anillo de seis miembros. (HASSAN, 1996); (YAMZIN, 1982)

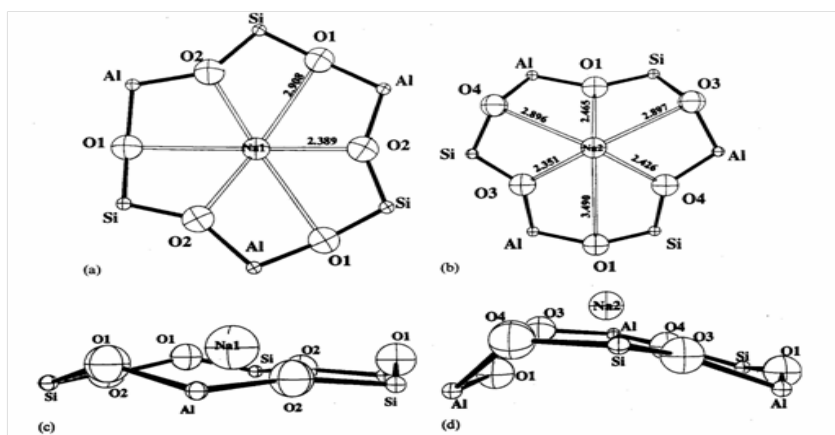


Fig. 2.8 Disposición de los átomos de sodio en la estructura de la cancrinita

El sitio II, está localizado por debajo del anillo de seis miembros en los poros de la cancrinita, el sodio ubicado en este sitio, se encuentra coordinado a tres átomos de oxígeno ubicados en los canales de los anillos. Los átomos de oxígeno O3, O4 y O1 se encuentran localizados a una distancia de 2,36; 2,43 y 2,48 Å respectivamente de los cationes sodio del sitio II, los restantes átomos de oxígeno se encuentran a 2,93; 2,87 y 3,49 Å distantes de los cationes sodio. En la *figura 2.8d* se muestra la distorsión producida cerca del sitio II del anillo de seis miembros, donde hay que recordar que algunos cationes en esta posición se encuentran coordinados a los iones carbonatos presentes, como es señalado en la *figura 2.8*.

Los iones carbonatos se encuentran localizados en el eje c de los canales de la estructura junto a los cationes sodio II. Los dos carbonatos se encuentran separados en el mismo sitio a lo largo del eje c por sólo 0,9 Å. El modelo P6₃ asume que los carbonatos se encuentran totalmente desordenados, aunque es más probable que forme un complejo ordenamiento de carbonatos y sodios dentro de los poros de la cancrinita. Según, Burton y col, la inclusión de sales puede ser ideal debido a la coordinación de los aniones en los poros, especialmente los oxianiones como el carbonato. En el centro de los poros, los carbonatos pueden coordinarse con múltiples sodios de los sitios II con una distancia de enlace entre 2,3 y 2,5 Å, un rango ideal para el enlace Na-O, lo cual explica la dificultad de sintetizar cancrinita sin poros bloqueados. **(BURTON, 1999)**

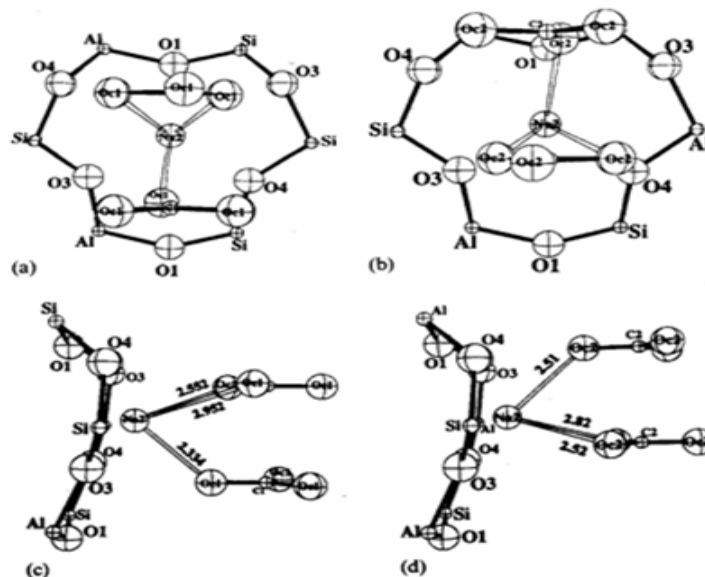


Fig. 2.9 (a) Sitio II presenta la posición del 1^{er} carbonato visto perpendicularmente al anillo de 6 miembros. (b) Sitio II posición del 2^{do} carbonato visto perpendicularmente al anillo de 6 miembros. (c) Sitio II posición del 1^{er} carbonato visto a través del anillo. (d) Sitio II posición del 2^{do} carbonato visto a través del anillo.

2.2.5 LA ZEOLITA TIPO SODALITA

Este tipo de zeolita puede ser descrita por la fórmula general $M_8[ABO_4]6X_2$, donde M es un catión monovalente, como Na^+ , Li^+ y Ag^+ .³¹⁻³² A y B son especies capaces de formar tetraedros (Al y Si) y X puede ser una variedad de aniones mono y divalentes. La estructura está basada en una caja octaédrica truncada formada por la unión de átomos de Si y Al enlazada tridimensionalmente. El acceso y la salida a estas cajas es controlado por anillos de seis miembros formado por tetraedros de Al y Si, de manera que, aunque átomos y moléculas pequeñas, como el agua, pueden atravesarlos por una lenta difusión activada, los aniones son atrapados fuertemente en la estructura una vez que ingresan a ella. La sodalita más conocida y caracterizada es

aquella donde el anión monovalente está el centro de la caja β y coordinado a iones sodio, formando aglomerados tetraédricos M_4X en la caja β .

La sodalita natural con calcio, cristaliza en el sistema cúbico, $a_0 = 8,87 \text{ \AA}$, grupo espacial $P\bar{4}3n$, con una composición de la celda unidad de $6[\text{NaAlSiAlO}_4] \cdot 2\text{NaCl}$; en la cual los ocho sodios son estructuralmente equivalentes y el cloruro está en el centro del octaedro truncado. (HASSAN, 1984)

2.2.5.1 ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA SODALITA

La estructura está basada en una caja octaédrica truncada formada por la unión de átomos de Si y Al enlazada tridimensionalmente³⁶. Los estos anillos de seis miembros que la forman están unidos siguiendo la secuencia ABCABC....ABC. (Figura 2.10). En la figura 2.11 se puede observar la disposición tridimensional de las cajas β y su vista desde eje c, observándose lo pequeño de sus poros. (OCANTO, 2004)

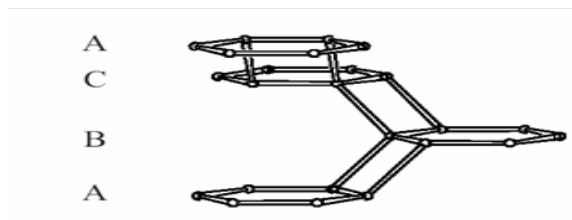


Fig. 2.10 Secuencia ABC-ABC de la Sodalita

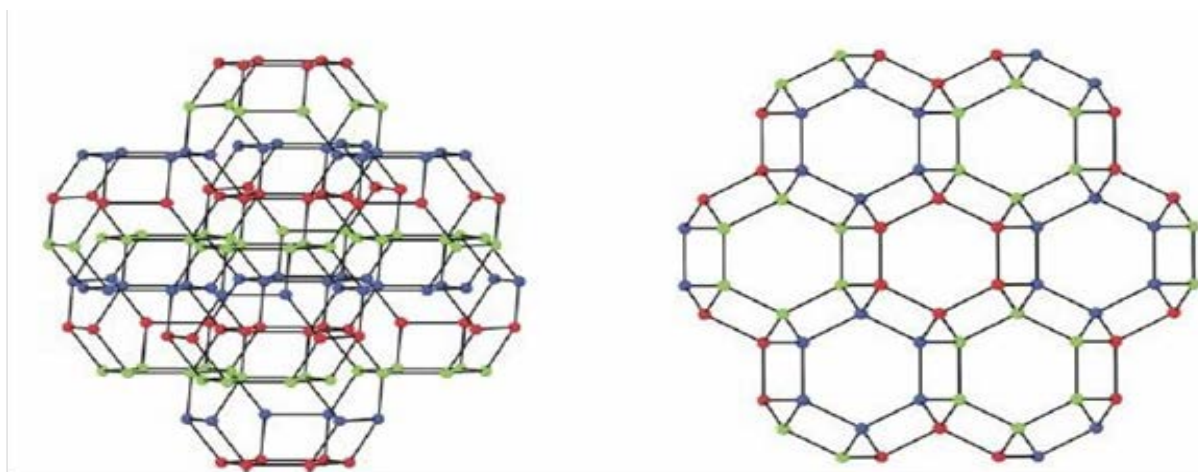


Fig. 2.11 Estructura de la armazón de la sodalita: derecha caja octaédrica truncada o caja β ; izq. Estructura de una celda vista a lo largo del eje z.

La sodalita es sintetizada con Na^+ como catión de compensación, el cual puede ser intercambiado posteriormente por otros iones monovalentes. La incorporación de iones divalentes como Be^{2+} , Mg^{2+} y Zn^{2+} en sustitución del Al^{3+} produce un incremento de la carga negativa en la estructura la cual es compensada normalmente por la inclusión de Ca^{2+} .

2.2.6 ORIGEN Y SINTESIS DE LA CANCRINITA Y SODALITA

La cancrinita se encuentra casi exclusivamente en rocas intrusivas o plutónicas, esto puede deberse a las grandes presiones que se requieren para forzar a entrar los grandes iones del carbonato presentes en su estructura. Además de iones carbonato, la cancrinita puede contener grandes iones como sulfato. Los yacimientos más importantes se encuentran en Canadá y Siberia, los cuales han servido para caracterizar dicho mineral.

La cancrinita puede ser sintetizada bajo condiciones similares a la sodalita y la formación de una estructura en preferencia a la otra generalmente resulta, entre otros factores, de la simetría y la carga del anión. Aniones con triple eje de rotación como el nitrato y el carbonato generalmente propician la formación de la estructura hexagonal de la cancrinita, mientras que iones monoatómicos como el bromuro y aniones con baja simetría como el caso del nitrito generan la estructura de la sodalita. Las especies tetraédricas, como el sulfato, con simetría cúbica y con tres ejes, pueden producir cualquiera de las dos estructuras. Un factor adicional es que los aniones divalentes propician la formación de la cancrinita, posiblemente debido a la fuerte interacción con los cationes produciendo aglomerado de iones con triple simetría, lo cual favorece la formación de la estructura hexagonal. Tal comportamiento es visto en el caso de los aniones manganato y permanganato: el último forma sodalita y el primero cancrinita. Reacciones redox pueden ocurrir en los canales internos de la estructura, y de esta manera se puede obtener la cancrinita con permanganato a partir de la oxidación en solución de la cancrinita con manganato en su estructura. **(MORTIER, 1978)**

Los primeros ensayos en la síntesis de esta zeolita tipo cancrinita fueron realizados por Barrer y colaboradores. Ellos estudiaron la influencia del anión en las síntesis de la cancrinita a partir de la caolinita en solución básica a una temperatura de 80° C y presión autógena, observando que el nitrato, cromato y molibdato promovían la formación de esta zeolita. En ausencia de estos aniones se formaba sodalita básica, también observaron que se obtenía este último resultado si se utilizaba bromuro o perclorato. Como próximo paso, investigaron el proceso de cristalización en presencia de dos sales, una fuertemente promotora de sodalita y la otra de cancrinita. En principio se esperaba obtener intercrecimientos ordenados y desordenados de estos minerales, debido a la secuencia AB de la cancrinita y la secuencia ABC de la sodalita. Sin embargo ellos encontraron que las dos zeolitas aparecían en la mezcla en mayor o menor proporción según la mezcla de aniones estudiados, pero no encontraron evidencias de un intercrecimientos. **(BARRER, 1974)**

Hermeler estudió la influencia del carbonato en la síntesis de una fase intermediaria entre la sodalita y la cancrinita, encontrando que en ausencia de este reactivo y en condiciones relativamente suaves, se formaban dos hidrosodalitas dependiendo de la concentración de NaOH y luego de 120 horas de reacción, a una concentración de 8 M, coexistían las dos fases. En contraste a estos resultados, al agregar carbonato, se producía una nueva fase inclusive a un tiempo de reacción de 2 horas. Esta fase pudo corresponder a una fase intermedia entre la sodalita y la cancrinita. La hidrosodalita se obtuvo sólo cuando la concentración de NaOH fue de 16 M. Bajo condiciones de alta presión y temperatura, se observó la formación tanto de la sodalita básica, la fase intermediaria y la cancrinita; la proporción de cada fase dependía de la concentración de NaOH y Na_2CO_3 . En presencia de Na_2CO_3 , obtuvieron cancrinita cuando la concentración de NaOH era baja, al aumentar la concentración de la base se incrementa el número de cristales de la nueva fase intermediaria y es la que se obtiene exclusivamente a 16 M de NaOH.

Esta fase intermediaria fue caracterizada por IR, DRX, encontrándose que mientras la estructura de la cancrinita y la sodalita es tridimensional y presentan capas

regularmente ordenadas, esta fase intermediaria es unidimensional, y presenta capas ligeramente diferentes la cuales están unidas en forma desordenada. **(HERMELE, 1991)**

Zheng y colaboradores estudiaron la influencia de la concentración del carbonato de sodio en la cristalización de aluminosilicatos, para esto partieron de un licor sintético semejante al utilizado en el proceso Bayer. Sus resultados demostraron que entre 90° y 160° C, la cancrinita era la fase estable y a ambas temperaturas la sodalita se transforma a cancrinita. Con el aumento de la concentración de carbonato se observaba una disminución de la velocidad de formación de la cancrinita a partir de la sodalita y la solubilidad de estos sólidos también disminuía. **(ZHENG, 1997)**

Hackbarth y colaboradores, realizaron la síntesis y el estudio de la estructura cristalina de la cancrinita obtenida a partir de la caolinita impregnada con dos geles: uno de Na_2CO_3 y otro de NaOH , sometido a presión autógena, con un tiempo de reacción de 45 horas y temperaturas entre 80 y 200°C. Los resultados mostraron que la síntesis de cancrinitas puras con carbonatos en su interior es mucho más difícil que la cristalización de otras cancrinitas con otros aniones diferentes al carbonato, especialmente bajo condiciones medias de reacción (temperatura de 80°C). Pequeñas desviaciones en las concentraciones de hidróxido y carbonato en gel de reacción, conduce a fases mixtas entre la cancrinita y la sodalita. Los autores concluyeron que la obtención de cancrinita a bajas temperaturas no es posible bajo estas condiciones. **(HACKBARTH, 1999)**

Buhl y colaboradores, por su parte trabajaron en la cristalización hidrotérmica del nitrato de cancrinita, usando la transformación alcalina de la zeolita A y X a una temperatura de 80° C. Para ello, utilizaron soluciones diluidas y concentradas de NaOH , las cuales, se añadieron y mezclaron con altas cantidades de nitrato de sodio como agente estructurante directo. La transformación de la zeolita en nitrato de cancrinita se realizó en la primera etapa de las reacciones en tiempos de hasta 48 horas. Una rápida y total transformación de la zeolita X en una fase de cancrinita pura,

se pudo establecer en la mayoría de los experimentos, independientemente de la alcalinidad, a diferencia de la velocidad en la conversión de la zeolita A en condiciones de baja alcalinidad, la cual fue bastante baja y estuvo acompañada de la cocrystalización de la sodalita, así como de una fase intermedia entre los dos tipos de estructuras. Los resultados indicaron un mecanismo de reacción más controlado cinéticamente para transformar zeolita A bajo estas condiciones. **(BUHL, 2001)**

En estudios realizados por Linares, se modificó la zeolita X con geles de NaOH y Na_2CO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y/o $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, usando tres veces el volumen correspondiente a la humedad incipiente de la zeolita. Los parámetros de la síntesis tales como tiempo de cristalización (16 h) temperatura (80°C) y presión (presión autógena) fueron altamente reducidos por este procedimiento comparado con métodos de síntesis reportado en trabajos previo. XRD, FTIR, TGA, SEM, área superficial y análisis químico confirmaron la síntesis de la cancrinita a partir de la zeolita X. Fue observada una cristalinidad de un 80 %. No se detectó ninguna fase diferente a la de la cancrinita. El uso de sales de Mg, Al o la mezcla de ambos metales condujo a la cancrinita con porcentajes diferentes de carbonato y nitrato. **(LINARES, 2001)**

A diferencia de los estudios efectuados por Barrer y colaboradores, pocos investigadores han mostrado interés en combinar en forma metódica, cargas de aniones en los geles de reacción y determinar concentraciones límites, que favorezca como se explicó anteriormente, la formación de cancrinita o sodalita o una única zeolita con ambos aniones incorporados.

2.2.7. TRATAMIENTO DE LOS DESECHOS LIQUIDOS

En la actualidad los principales hidrográficos de América Latina tienen problemas de contaminación química y biológica, existiendo casos de cursos de agua biológicamente muertos (totalmente carente de oxígeno disuelto). Un cuerpo receptor se contamina cuando el vertido de desechos o efluentes líquidos perjudica la calidad del agua o perturba su equilibrio ecológico natural.

Los contaminantes perjudiciales son microorganismos patógenos, materia orgánica, nutrientes (nitrógeno y fósforo), sustancias tóxicas, color, espuma, calor y materiales radioactivos. La contaminación de los recursos hídricos puede ser consecuencia directa del vertido de aguas cloacales o de efluentes industriales (fuentes puntuales), o consecuencia indirecta de la contaminación del aire y de los suelos agrícolas y urbanos (fuentes no puntuales). La gravedad de la contaminación depende de la calidad del cuerpo receptor, de la carga contaminante de las descargas y de la densidad de las fuentes de vertido.

La Ley 836/80 del Código Sanitario prohíbe el vertido de desechos domésticos, urbanos e industriales en la atmósfera y cursos de agua.

En el Artículo 66 y 67 se establece que queda prohibida toda acción que deteriore el medio natural, disminuyendo su calidad o tomándolo riesgoso para la salud. De igual manera el ministerio determinará los límites de tolerancia para la emisión o descarga de contaminantes o poluidores en la atmósfera, el agua y el suelo y establecerá las normas a que deben ajustarse las actividades laborales, industriales, comerciales y del transporte, para preservar el ambiente de deterioro.

La Resolución 222/02 establece el Padrón de Calidad de las Aguas en el Territorio Nacional de la Secretaría del ambiente establece la clasificación de las aguas naturales de todo el Territorio Nacional en cuatro clases según sus usos preponderantes. Para cada clase establece los niveles de tratamiento para abastecimiento público y los límites y/o condiciones físico-químicas y biológicas.

El artículo 7 de esta resolución establece los parámetros para descarga de efluentes en los cuerpos de agua: “los efluentes de cualquier fuente poluidora solamente podrán ser alcanzados, directa e indirectamente, en los cuerpos de las aguas obedeciendo las siguientes condiciones y los criterios establecidos en la clasificación del cuerpo receptor:

- a) pH entre 5 a 9.
- b) $\text{DBO}_{5,20^{\circ}\text{C}}$, inferior a 50 mg/L.
- c) DQO, inferior a 150mg/L.
- d) Temperatura, inferior a 40°C , siendo que la elevación de temperatura del cuerpo receptor no deberá exceder a 3°C .
- e) Materias sediméntales, hasta 1mL/L, en test de 1 hora Cono Imhoff.
- f) Régimen de lanzamiento con caudal máximo de hasta 1,5 veces a razón media del periodo crítico.
- g) Aceites y grasas.
 - Aceites minerales hasta 20 mg/L
 - Aceites vegetales y grasas animales hasta 50 mg/L
- h) Ausencia de materias flotantes.
- i) Valores máximos admisibles en las siguientes sustancias (mg/L): amonio 5,0 N; arsénico 0,5 A; bario 5,0; boro 5,0; cadmio 0,2; cianatos 0,2; plomo 0,5; cobre 1,0; cromo hexavalente 0,5; cromo trivalente 2,0; estaño 4,0; índice de fenoles 0,5 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; hierro soluble 15, manganeso soluble 1,0; mercurio total 0,01; níquel 2,0; Plata 0,1; selenio 0,05; sulfatos 0,05; zinc 5,0 nitrógeno total 40; fósforo total 4; coliformes fecales 4000 NMP/100 mL; compuestos xenobióticos que causan toxicidad según criterios de la SEAM: límites establecidos internacionalmente. **(GACETA OFICIAL, N° 5021, 1995)**

2.2.7. CONTAMINACIÓN DEL AGUA

Incorporación al agua de materias extrañas, como microorganismos, productos químicos, residuos industriales y de otros tipos, o aguas residuales. Estas materias deterioran la calidad del agua y la hacen inútil para los usos pretendidos.

2.2.7.1 Principales contaminantes

Los principales contaminantes del agua son los siguientes:

Aguas residuales y otros residuos que demandan oxígeno (en su mayor parte materia orgánica, cuya descomposición produce la desoxigenación del agua).

Agentes infecciosos.

Los nutrientes vegetales que pueden estimular el crecimiento de las plantas acuáticas. Éstas, a su vez, interfieren con los usos a los que se destina el agua y, al descomponerse, agotan el oxígeno disuelto y producen olores desagradables. Los productos químicos, incluyendo los pesticidas, diversos productos industriales, las sustancias tensioactivas contenidas en los detergentes, y los productos de la descomposición de otros compuestos orgánicos.

El petróleo, especialmente el procedente de los vertidos accidentales. Minerales inorgánicos y compuestos químicos. Los sedimentos formados por partículas del suelo y minerales arrastrados por las tormentas y escorrentías desde las tierras de cultivo, los suelos sin protección, las explotaciones mineras, las carreteras y los derribos urbanos. Las sustancias radioactivas procedentes de los residuos producidos por la minería y el refinado del uranio y el torio, las centrales nucleares y el uso industrial, médico y científico de materiales radiactivos.

El calor también puede ser considerado un contaminante cuando el vertido del agua empleada para la refrigeración de las fábricas y las centrales energéticas hace subir la temperatura del agua de la que se abastecen. **(RIVAS, 2001)**

2.2.7.2 Efectos de la contaminación del agua

Los efectos de la contaminación del agua incluyen los que afectan a la salud humana. La presencia de nitratos (sales del ácido nítrico) en el agua potable puede producir una enfermedad infantil que en ocasiones es mortal. El cadmio presente en los fertilizantes derivados del cieno o lodo puede ser absorbido por las cosechas; de ser ingerido en cantidad suficiente, el metal puede producir un trastorno diarreico agudo, así como lesiones en el hígado y los riñones. Hace tiempo que se conoce o se

sospecha de la peligrosidad de sustancias inorgánicas, como el mercurio, el arsénico y el plomo. **(RIVAS, 2001)**

Cualquier descarga de aguas residuales afecta en alguna manera la calidad de agua de la fuente o cuerpo receptor. Sin embargo, se puede decir que estas descargas contaminan solo cuando introducen condiciones o características que hacen que no apta para el uso propuesto de la fuente receptora.

Las características y variaciones de las descargas de aguas residuales al sistema de alcantarillado están dadas por las diferencias en las costumbres de la comunidad aportante, el régimen de operación de las industrias servidas, el clima etc. Estos caudales varían ampliamente durante el año, cambian de un día a otro y fluctúan de una hora a otra. Estas variaciones deben de tomarse en cuenta.

Las leyes que regulan las normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos se encuentran en la gaceta oficial y varían según el lugar de procedencia de los efluentes y el lugar de destino. El objetivo es establecer las características de las aguas que se van a descargar a los cuerpos de agua, con la finalidad de garantizar que las mismas no afecten gravemente dicho recurso. **(SAWYER, 2001)**

CAPITULO III. MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo, se presenta la metodología empleada así como el seguimiento de los pasos lógicos y secuenciales, basados en los procedimientos y técnicas que permiten evaluar los objetivos planteados. A continuación se presenta la metodología a emplear en cada uno de los objetivos planteados.

Según los objetivos planteados, la investigación de acuerdo a la estrategia metodológica es del tipo experimental y de acuerdo al nivel de profundidad es del tipo diagnóstica ya que consiste en someter la síntesis de las zeolitas a distintas condiciones de concentración y relación másica de los aniones que se utilizan en ella a fin de estudiar la influencia de estas condiciones en los productos obtenidos con la síntesis. Finalmente se obtienen una combinación de variables las cuales son controladas así como también las condiciones a las cuales se desea realizar la síntesis.

Para el desarrollo sistemático de la investigación (DSI), se plantean las siguientes fases del experimento:

- Selección del par aniónico con el que se van a trabajar en la síntesis.
- Síntesis de las zeolitas bajo distintas condiciones básicas y a diferentes relaciones másicas.
- Caracterización y tratamiento de las aguas de residuo obtenidas en la neutralización de los sólidos sintetizados
- Caracterización de los sólidos obtenidos con distintas técnicas analíticas tales como: difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarrojo (IR-TF), los cuales nos aporta información de las características de los productos obtenidos.

3.1 SÍNTESIS DE LA ZEOLITA TIPO CANCRINITA-SODALITA A PARTIR DE LAS MEZCLAS DE ANIONES: SO_4^{2-} - ClO_3^- y SO_3^{2-} - PO_4^{3-}

La técnica seguida para la síntesis de los sólidos, se basó en la impregnación de la zeolita X tipo faujasita, con una solución de dos sales aniónicas, previamente mezclada con concentraciones diferentes hidróxido de sodio y a distintas relaciones másicas de los aniones directores.

3.1.1- Reactivos empleados.

En la tabla 3.1 se describen los reactivos utilizados en la síntesis de la sodalita.

Tabla 3.1: Reactivos empleados en la síntesis de la zeolita X

Reactivos	Pureza (%)	Procedencia
Zeolita x	Grado 548 10A	Grace Davinson
NaOH	99	LABOQG REAGENTS
Na_2SO_4	99	RIEDEL DE HAËDN AG
Na_2SO_3	95	RIEDEL DE HAËDN AG
Na_2ClO_3	99	RIEDEL DE HAËDN AG
NaH_2PO_4	99	MERCK

3.1.2.- Preparación de soluciones

Se prepararán soluciones de diferentes relaciones porcentuales en peso de cada sal, disueltos en 10 mL de agua, tal como se muestra en la tabla 3.2

Tabla 3.2: Porcentaje en peso de cada anión.

Tipos de Aniones	Porcentaje en peso de cada sal				
A⁻	0	25	50	75	100
B⁻	100	5	50	25	0

A⁻: sulfato de sodio o fosfato de sodio.

B⁻: anión clorato de sodio o sulfito de sodio.

Se trabaja con 2 pares de aniones: sulfato-clorato y fosfato-sulfito, para los cuales se hacen mezclas de la siguiente manera:

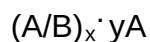
**Tabla 3.3 Cantidad en gramos para cada porcentaje en peso del par
Sulfato – Clorato**

Anión	0 % Peso	25 % Peso	50 % Peso	75 % Peso	100 % Peso
SO₄⁻² (Sulfato)	0,000 g	0,375 g	0,750 g	1,125 g	1,500 g
ClO₃⁻ (Clorato)	1,500 g	1,125 g	0,750 g	0,375 g	0,000 g

- La cantidad total de gramos es de 1,500 g.
- Si son hidratados se pesa un poco más para incluir el agua.

Se pesaron cantidades conocidas de hidróxido de sodio, a fin de obtener soluciones a concentraciones 8, 10 y 16 M, necesarias para realizar cada sistema a estudiar. A diferencia de la metodología empleada en trabajos anteriores realizado por Linares y colaboradores, basados en la preparación de geles para la síntesis desarrollada, en este caso, realizará una mezcla de aniones in situ, en medio básico establecido, con el fin de evitar la pérdida de masa.

La nomenclatura a utilizar será:



donde: A: anión sulfato o sulfito.

B: anión clorato o fosfato.

x : concentración de hidróxido de sodio

y: % en la mezcla aniónica de la sal A.

3.1.3.-Síntesis de los sólidos

- Se pulverizó finamente 1 gramo de zeolita X. con la cual se impregnó la mezcla de aniones preparada en medio básico. (Tabla 3.3)
- Una vez impregnada la zeolita X, fue colocada en la estufa a 80 °C, por 168 horas a presión autógena para los sólidos cuya mezcla aniónica era de sulfato-clorato.
- Se retiró la muestra de la estufa y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente se lavó con abundante agua destilada hasta un pH cercano a 7,0.
- Seguidamente se llevó nuevamente a la estufa por 18 horas a 80 °C, para su secado.
- Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia de infrarrojo (IR-TF).

Para la síntesis con el par aniónico sulfito – fosfato se realizaron los pasos anteriores, pero con un tiempo de reacción de 240 horas.

3.2.- CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS.

Los sólidos sintetizados fueron caracterizados a través de las siguientes técnicas:

- ✓ Espectroscopia de infrarrojo (IR-FT).
- ✓ Difracción de rayos X.

3.2.1.- Espectroscopia de Infrarrojo (IR-FT)

La espectroscopia de infrarrojo permite determinar la presencia de ciertos grupos funcionales, para que esto suceda debe de cumplirse con dos condiciones fundamentales: primero, la energía de radiación debe coincidir con la diferencia de energía entre los estados excitados y el estado normal de las moléculas. La molécula absorberá entonces la radiante aumentando su vibración natural; en segundo lugar, la vibración debe ir acompañada de un cambio en el momento dipolar eléctrico. La espectroscopia de infrarrojo implica movimientos de torsión, flexión, rotación y vibración de los átomos en una molécula.

Todos los enlaces de la molécula van a sufrir transiciones vibracionales, cada una con una frecuencia determinada y característica, y cada una de estas transiciones va a provocar una banda de absorción. El espectro Infrarrojo va a registrar todas esas bandas de absorción.

La complejidad de un espectro IR permite su uso para identificar sustancias ya que se transforma en una especie de “huella digital” del compuesto.

La muestra que va a ser analizada en el espectro infrarrojo, se prepara homogenizando el sólido en bromuro de potasio (KBr), para formar una pastilla aplicando presión de vacío de aproximadamente 4 psi. La pastilla es analizada en un espectrofotómetro de Infrarrojo marca *SHIMADZU*. La muestra se corre en absorbancia con una longitud de onda que va de 4000 a 250 cm^{-1} .

3.2.2.- Difracción de rayos X (DRX):

La difracción de rayos, es una técnica de análisis textural y estructural, la cual se utiliza para identificar la naturaleza de las fases presentes en el sólido, monitorear la cinética de transformaciones másicas y para estimar de manera precisa la forma y diámetro promedio de los cristales.

En la mayoría de los casos siempre es posible obtener un patrón característico de rayos X de una sustancia, lo que constituye su huella distintiva. Esto permite su identificación en estado puro o como parte constituyente de una muestra. Las zeolitas son sólidos cristalinos, ellas presentan patrones de difracción de rayos X característicos, los cuales pueden ser utilizados para obtener resultados cualitativo y cuantitativo.

- ✓ Cualitativo: sirve para identificar la zeolita y detectar la existencia de otras formas cristalinas.
- ✓ Cuantitativo: sirve para determinar el grado de pureza y/o cristalinidad y los parámetros de la celda unitaria. También se pueden determinar las fases zeolíticas y no zeolíticas.

El fenómeno de difracción de rayos X es seguida por la Ley de Bragg, la cual esta determinada por la siguiente ecuación:

$$\Lambda = 2d (h,k,l) \sin \theta$$

Donde:

Λ = longitud de onda ($\text{\AA}$).

Θ = ángulo de difracción.

d = espaciamiento interplanar.

(h,k,l) = índice de Millar.

El método permite conocer la estructura cristalina de los sólidos sintetizados y determinar si hubo cambios posibles en el patrón de difracción de los sólidos modificados.

Las muestras se prepararon siguiendo la técnica del polvo, el cual consiste en colocar el polvo finamente dividido en un portamuestras adecuado, posteriormente se hace pasar el rayo de luz proveniente de un tubo de cobre. Para ello, se utilizó un difractómetro SIEMENS (D500S), operado en las siguientes condiciones:

- ✓ Radiación de Cobre: CuK (α), λ :1.542 Å
 - ✓ Voltaje: 30 Kv
 - ✓ Intensidad de corriente: 20 mA
 - ✓ Velocidad de goniómetro: 2° (2 θ /min)
- Los difractogramas se tomaron entre 5° y 80° (2 θ)

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES.

La técnica seguida para la caracterización de las aguas de residuo obtenidas en la etapa de neutralización de los sólidos sintetizados, se basa en el Standard methods, para la determinación de las concentraciones de sulfato, sulfito y fosfatos en dichas aguas.

3.3.1 Equipo utilizado

pH metro digital

Consiste en un potenciómetro, un electrodo de vidrio, un electrodo de referencia, y un compensador de temperatura. Se completa un circuito a través del potenciómetro cuando los electrodos son sumergidos en la muestra. Por ser digitales aumentan su precisión ya que dan resultados en pequeñas escalas y son capaces de percibir pequeñas variaciones de pH.

Espectrofotómetro de UV- Visible

En espectroscopia de UV-Visible se irradia con luz de energía suficiente como para provocar transiciones electrónicas, es decir promover un electrón desde un orbital de baja energía a uno vacante de alta energía. Las transiciones más favorecidas son entre el orbital ocupado de energía más alta (HOMO) y el orbital desocupado de energía más baja (LUMO).

El espectrómetro UV-Visible registra las longitudes de onda donde se registra absorción y cuantifica la absorción. El espectro se registra como Absorbancia (A) vs.

Longitud de onda (λ). Las bandas del espectro UV son anchas porque incluyen la estructura fina de transiciones vibracionales y rotacionales de menor energía. La zona de longitudes de onda que se registra en un espectro UV- Vis es entre 200 y 800 nm.

Para cuantificar la concentración de una muestra por UV-Visible se utiliza la Ley de Beer:

Ley de Beer: $A = \epsilon c l$

Donde:

A: absorbancia

ϵ : coeficiente de extinción (característico de cada sustancia)

l: largo del paso de la cuba (cm)

c: concentración (moles/L)

3.3.2 Medición del pH

Con el uso de un pHmetro digital se determina el pH de las aguas de residuo según las normas ASTM. (Electrometric Standard Methods for the examination of water and wastewater. Método 4500H+B APHA-AWWA_WEF 20TH edition 1998).

3.3.3 Determinación de fosfato por colorimetría (Método colorimétrico)

Este método se aplica a la determinación de fosforo inorgánico. Se basa en la reacción en medio ácido entre el anión de fosfato y el molibdato amónico en presencia de cloruro estañoso, para generar ácido fosfomolibdico, generando una coloración azul debido al molibdato y susceptible de determinación colorimétrica. (Standard Methods for the examination of water and wastewater. Método 4500-P-D – PO_4^{-3} APHA-AWWA_WEF 20TH edition 1998).



3.3.3.1 Calibración

- Se prepararon patrones de 0 a 2 mg de fosfato a partir de una muestra madre de fosfato anhídrido de potasio (KH_2PO_4) de las muestras patrones en el espectrofotómetro de UV visible.
- A partir de los datos de absorbancia obtenidos se preparó la curva de calibración.

3.3.3.2 Ensayo

- A 25 mL de la muestra de problema se agregaron tres gotas de fenolftaleína la cual se tornó rosada.
- Se agregó ácido nítrico concentrado a la muestra problema hasta que se desapareciera el color rosado y se volviera incolora.
- Mezclando vigorosamente se agregó 1mL de reactivo de molibdato de amonio.
- Se agregaron tres gotas de reactivo de cloruro de estaño.
- Luego de 10 minutos se midió la absorbancia de la muestra problema en el espectrofotómetro de UV-Visible.

Expresión de resultados

De la curva de calibración, en la cual la absorbancia está en función de la concentración, se entra en la curva con absorbancia y se lee el valor de concentración correspondiente a dicha absorbancia medida.

3.3.4 Determinación de sulfatos por el método de turbimétrico

Este método de medición de sulfatos se basa en que el sulfato de bario formado después de la adición de cloruro de bario a una muestra tiende a precipitarse en forma coloidal, y que esta tendencia aumenta en presencia de una solución buffer ácida. Estandarizando el procedimiento utilizado para producir la suspensión coloidal, es

posible obtener resultados cuantitativos aceptables para muchos fines. Se mide la absorbancia de la suspensión de sulfato de bario en el fotómetro de UV visible, y la concentración de sulfato es determinada por comparación de una curva de calibración. (Standard Methods for the examination of water and wastewater. Método 4500 – SO_4^{-2} E APHA-AWWA_WEF 20TH edition 1998).

3.3.4.1 Calibración

- Se diluyó 10,4 mL de ácido sulfúrico 0,02 N en 100 mL de agua destilada.
- Se prepararon soluciones de 5, 10, 20, 30, 40 ppm
- Se midió la absorbancia de las muestras patrones en el espectrofotómetro de UV visible.
- A partir de los datos de absorbancia obtenidos se preparó la curva de calibración.

3.3.4.2 Preparación del buffer

- En un matraz aforado de 1L se disolvieron 30 g. de cloruro de magnesio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 5 g. de acetato de sodio ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 1,0 g. de nitrato de potasio (KNO_3) y 20 mL de ácido acético (CH_3COOH) al 99% en 500 mL de agua destilada, se agitó bien y luego se aforó hasta llegar a 1L.

3.3.4.3 Ensayo

- A 10 mL de la muestra problema se le agregaron 2 mL de solución buffer, se agitó por 5 minutos.
- Mientras se agitaba, se agregaron 0,15 g de cloruro de bario y se prolongo la agitación por 1 minuto.
- Luego de 5 minutos se midió la absorbancia de la muestra problema en el espectrofotómetro de UV-Visible.

Expresión de resultados

De la curva de calibración, en la cual la absorbancia está en función de la concentración, se entra en la curva con absorbancia y se lee el valor de concentración correspondiente a dicha absorbancia medida.

CAPITULO IV. ANALISIS DE RESULTADOS

En este capítulo, se presentan los resultados y análisis de los mismos, que ayudan al alcance de los objetivos planteados para llevar a cabo la presente investigación.

4.1 ANALISIS DE LOS RESULTADOS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR-TF)

A continuación se muestran los espectros de IR (Figura 4.1 – 4.6) referente a la transformación de la zeolita X bajo las condiciones de síntesis antes descritas. En ellos se aprecia la variación las bandas características de la zeolita X hasta formar el sólido de interés (cancrinita o sodalita), dependiendo del par aniónico empleado, su concentración y basicidad del medio. La tabla 4.1, indica las bandas IR típicas de la zeolita X, la tabla 4.2, las bandas caracteisticas de la cancrinita y en la tabla 4.3, las bandas de la clorosodalita.

Tabla 4.1. Bandas IR características de la zeolita X. (GIANNETO, 2000)

Sólido	Grupo funcional	Longitud de onda (cm ⁻¹)
Zeolita X	Enlace T-O	500-420
	Estiramiento asimétrico	1250-950
	Estiramiento simétrico	950-650
	Doble anillo C ₆	650-500
	Poro (12 R)	420-300

Tomando como base la correlación FKS ⁽³⁾ las vibraciones estructurales de las zeolitas pueden clasificarse en:

- Vibraciones internas de tetraedros TO₄ o unidades primarias de construcción de la zeolita, que son insensibles a las modificaciones estructurales.

- Vibraciones principalmente relacionadas a enlaces en tetraedros, los cuales son sensibles a la topología estructural y a la presencia de agregados de tetraedros simétricos. Es importante enfatizar que no se asignan vibraciones individuales para los grupos SiO_4 o AlO_4^- . Las vibraciones se asignan a los grupos TO_4 y a las vibraciones T-O, de forma tal que las frecuencias de vibración representan un promedio de la composición Sílice/Aluminio y de las características del enlace central T.

La zeolita X de partida y los sólidos obtenidos, en especial las cancrinitas sintetizadas, tienen en común tres bandas bien definidas y de gran intensidad, correspondientes a agua, grupos hidroxilos y vibración simétrica T-O-T. Al igual que esta última zeolita, la sodalita también presenta bandas características, las cuales representan estiramiento simétrico y asimétrico, y vibración simétrica T-O-T, así como el agua y grupo hidroxilo, que son comunes con las presentadas en las zeolitas tipo cancrinita y la zeolita X.

Los sólidos obtenidos fueron analizados por la técnica de IR a fin de seguir la transformación de la zeolita X al sólido de interés: cancrinita o sodalita.

4.1.1 ANÁLISIS DEL PAR ANIÓNICO: SULFATO-CLORATO

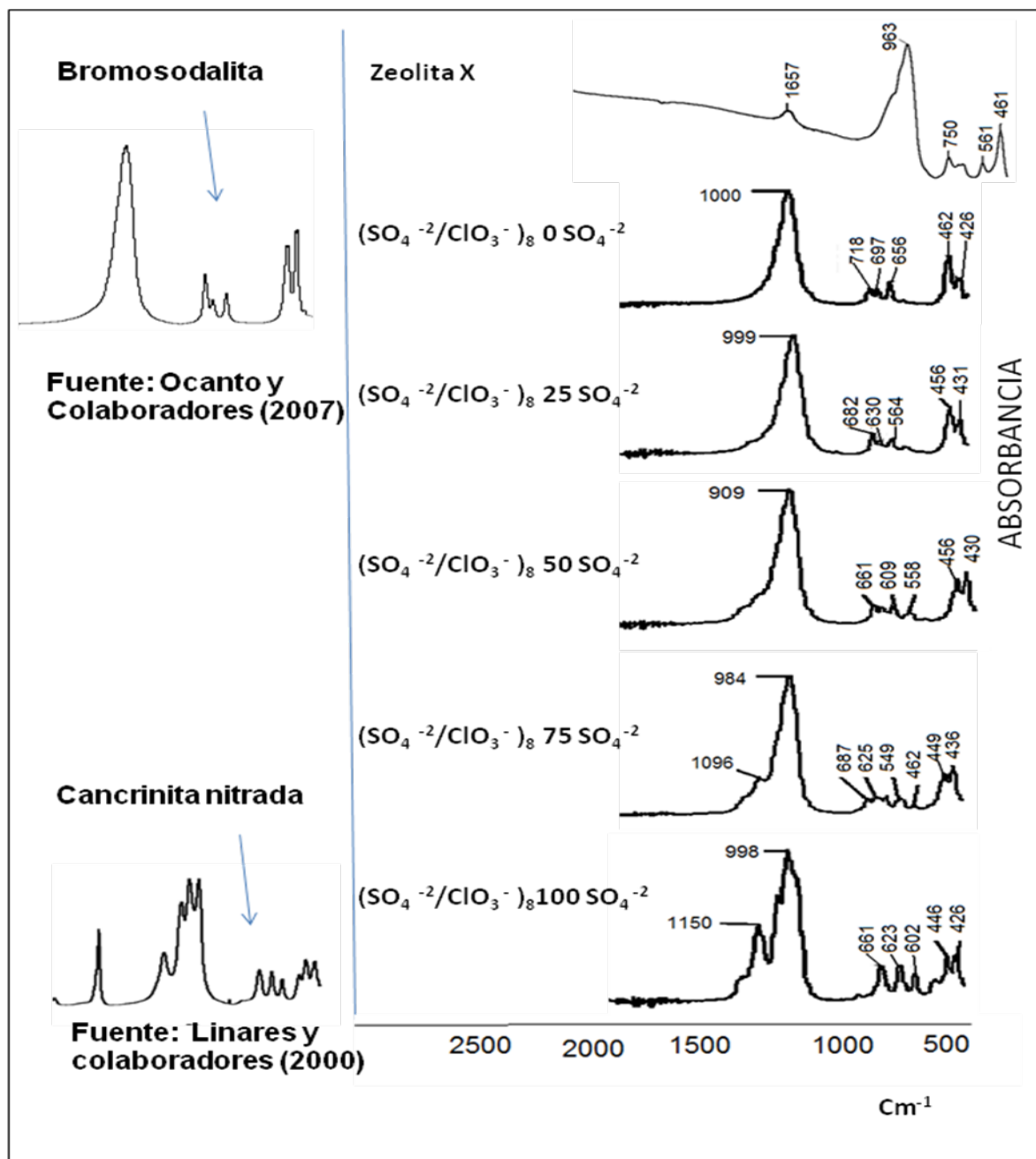


Figura 4.1. Espectros de IR de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{SO}_4^{2-}/\text{ClO}_3^-$ de (0-100% en SO_4^{2-}) a una concentración de NaOH 8 M. Tiempo de reacción: 168 horas.

Observando los espectros IR de los sólidos para la concentración de hidróxido de sodio 8 M, con un tiempo de reacción de 168 horas, donde sólo existe clorato en el gel de reacción, se distingue la transformación de la zeolita X a una posible sodalita apareciendo las bandas entre 600 y 720 cm^{-1} . Flanigen indica que la presencia de una banda aproximadamente a 560 cm^{-1} es característica de la zeolita X, la ausencia de esta última banda en los sólidos sintetizados a la concentración de NaOH 8 M nos indica que efectivamente hubo transformación de la zeolita X a cloratosodalita

Según Weller, el clorato favorece la formación de sodalita, especies tetraédricas como el sulfato favorecen la aparición de la zeolita tipo cancrinita. Asimismo, el autor reporta que el anión sulfato dirige a la formación tanto de cancrinita como a sodalita, con preferencia a la cancrinita bajo ciertas condiciones hidrotérmicas, Se ha observado que bajo calentamiento, este último sólido, genera la fase termodinámicamente más estable, la sodalita, la cual se identifica por la pérdida de las bandas a 1100, 1035, 1008, 762, 690, 630 y 560 cm^{-1} , características de la cancrinita y apareciendo bandas a 727, 699 y 657 cm^{-1} como indicador de la formación de sodalita. (WELLER, 2000)

En la figura de 4.1 para 100% sulfato, se observa nuevamente la desaparición de las bandas de la zeolita X en el intervalo de los 700-500 cm^{-1} . y la aparición de bandas características de la estructura de la cancrinita asignadas a las vibraciones simétricas y asimétricas de los enlaces T-O-T en la misma región (661, 623, y 575 cm^{-1}) las cuales son señales inequívocas de transformación hacia la formación de cancrinita cuando en el gel de reacción está solamente presente el anión sulfato; además la aparición de una banda alrededor de 1150 cm^{-1} la cual ha sido asignada al anión sulfato en la estructura de las zeolitas, nos confirman que se logró la síntesis de la sulfatocancrinita . (ARMSTRONG, 2000)

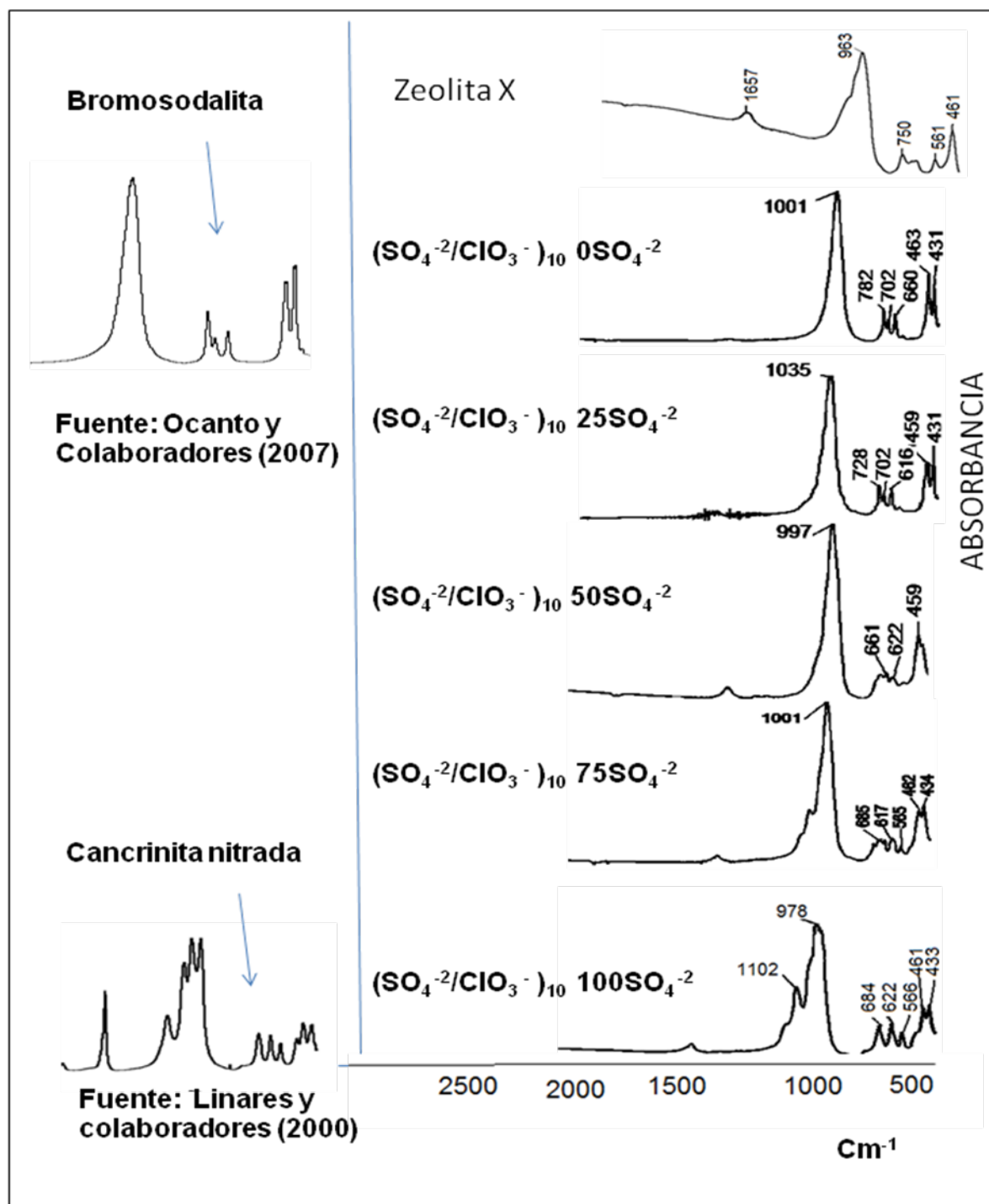


Figura 4.2. Espectros de IR de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{SO}_4^{2-}/\text{ClO}_3^-$ de (0-100% en SO_4^{2-}) a una concentración de NaOH 10 M. Tiempo de reacción: 168 horas.

En la figura 4.2, igualmente se observa la desaparición de la banda característica de la zeolita X a 560 cm^{-1} , para cada uno de los porcentajes de los aniones en solución, la ausencia de esta banda en los sólidos sintetizados a la concentración de NaOH 10 M nos indica que efectivamente hubo transformación de la zeolita X.

De igual manera, cuando solo hay clorato en el gel de reacción, se observa la transformación a cloratosodalita, según se compara con el espectro de la bromosodalita.

Así, cuando se aumenta el porcentaje de sulfato en el gel de reacción, las bandas de la cloratosodalita van cambiando, hasta desaparecer, para 100% sulfato, el espectro es el de una cancrinita, comparada con la referencia de la cancrinita nitrada.

Para esta concentración de base, se observa mejor definición de las bandas en los espectros, de igual manera, se distingue el papel que juega cada anión para la formación de un sólido en particular, siendo el clorato promotor de la formación de la zeolita tipo sodalita, y el sulfato director de la formación de la zeolita tipo cancrinita.

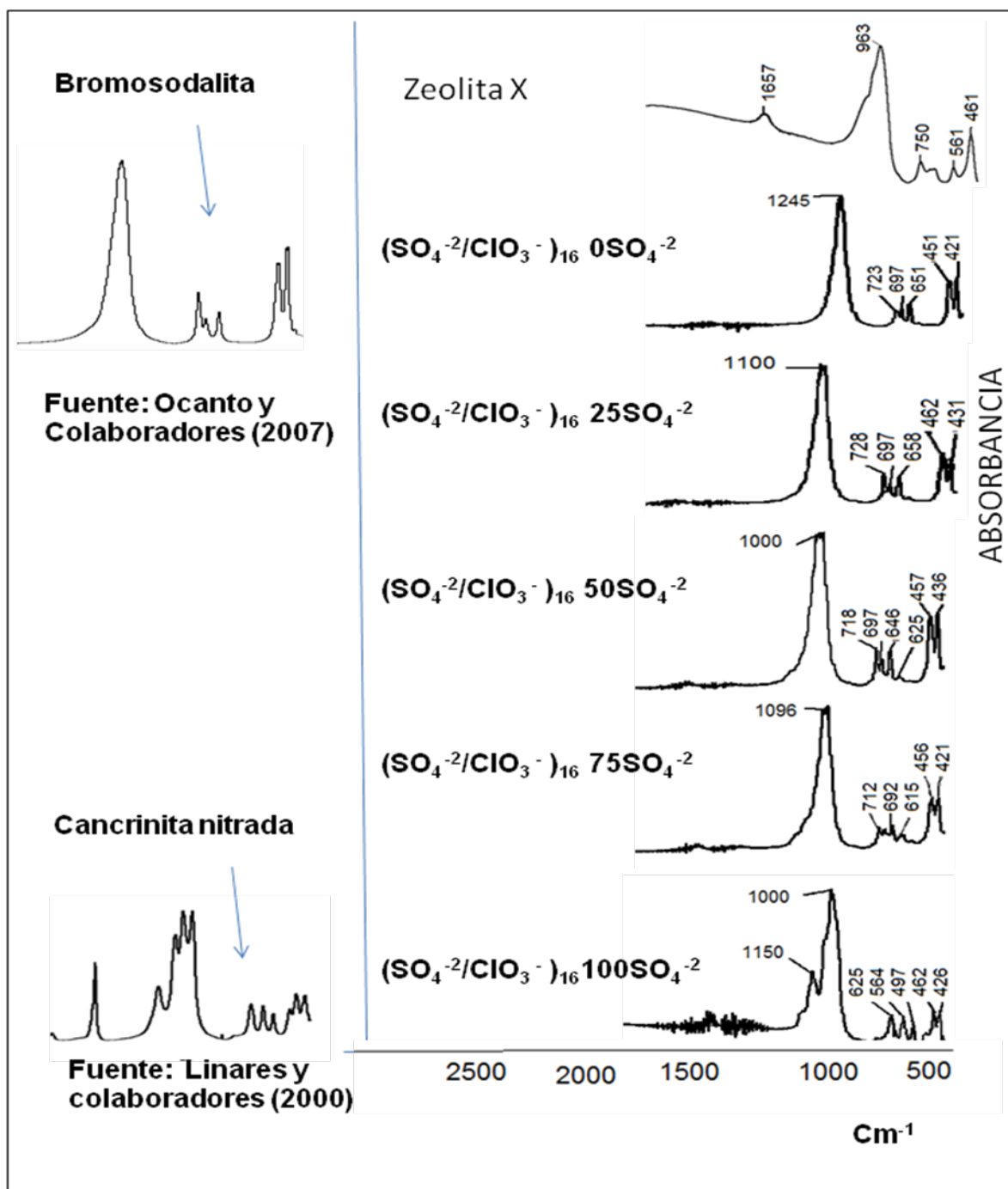


Figura 4.3. Espectros de IR de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{SO}_4^{2-}/\text{ClO}_3^-$ de (0-100% en SO_4^{2-}) a una concentración de NaOH 16 M
Tiempo de reacción: 168 horas.

En la figura 4.3, nuevamente se observa la desaparición de la banda característica de la zeolita X a 560 cm^{-1} , para cada uno de los porcentajes de los aniones en solución, la ausencia de esta banda en los sólidos sintetizados a la concentración de NaOH 16 M nos indica que efectivamente hubo transformación de la zeolita X.

Para 0% sulfato se observa la transformación a cloratosodalita, así hasta la concentración de 50% sulfato, cuando solo hay sulfato en el gel de reacción se observa la formación a sulfato cancrinita, la aparición de la banda a 1150 cm^{-1} indica la oclusión del sulfato en los sólidos sintetizados, según lo reportado por Armstrong en su bibliografía.

Cuando en el gel de reacción están presentes ambos iones bajo estudio, existe una competencia entre ellos hacia la formación de sodalita o cancrinita según el anión presente; observándose que independientemente de la concentración de base utilizada y el porcentaje de clorato se favorece la transformación de la zeolita X a cloratosodalita, siendo el clorato quien dirige la síntesis ya que no aparece la banda característica a 1150 cm^{-1} , la cual es asignada por Armstrong³ al sulfato en la sodalita y a cancrinita. Sin embargo, se debe aclarar, que para los porcentaje de 75% en clorato y en presencia de una concentración 10 y 16 M, la definición de las bandas no es muy clara. Su elucidación definitiva será discutida en la sección correspondiente de rayos X.

En estas síntesis, el papel del hidróxido es el de disgregar los enlaces de la zeolita X para formar los aluminatos y silicatos reactivos; es bien sabido que a altas concentraciones de base se favorece la estructura de la sodalita²³.

4.1.2 ANÁLISIS DEL PAR ANIÓNICO: SULFITO-FOSFATO

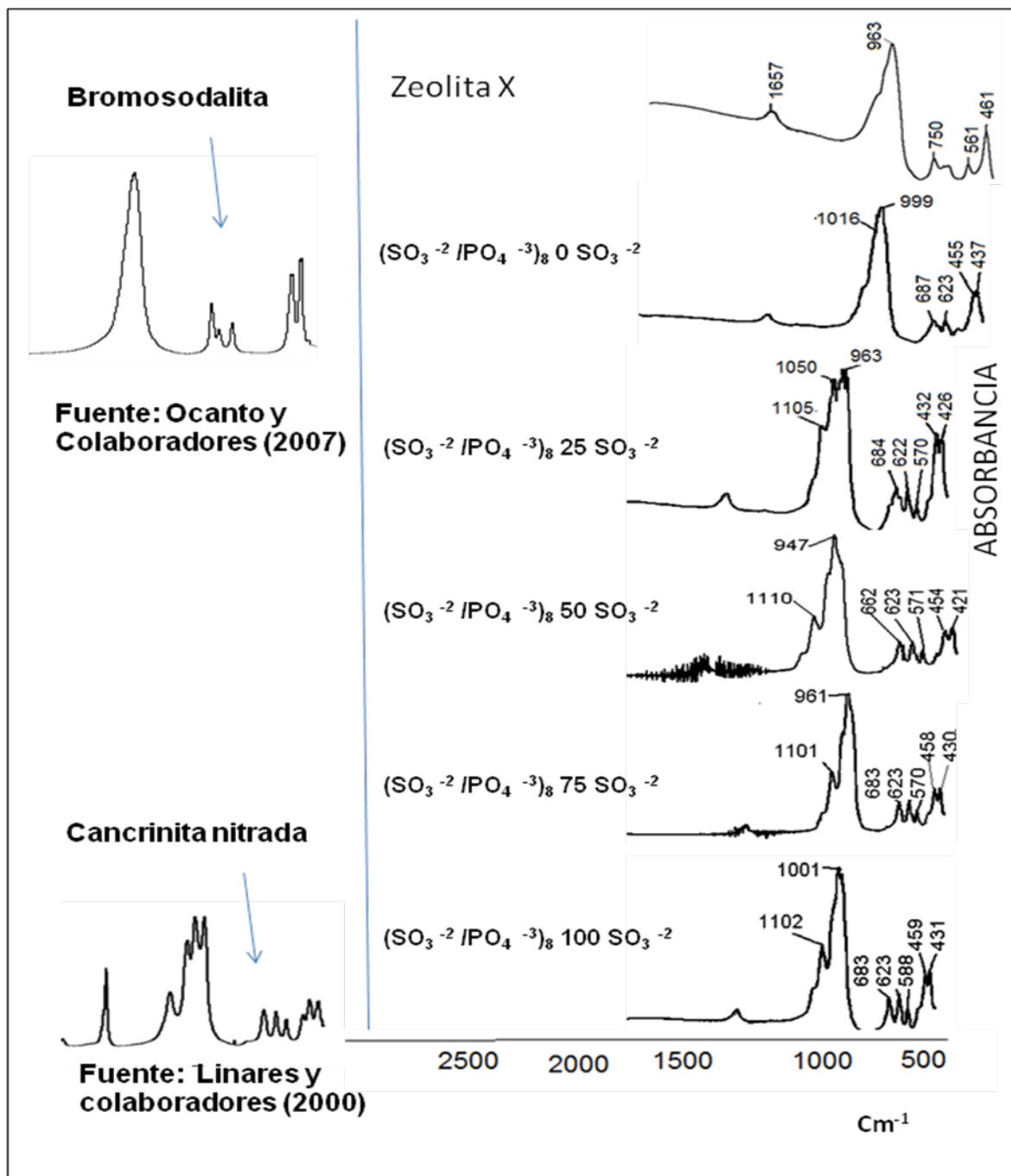


Figura 4.4. Espectros de IR de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{SO}_3^{-2}/\text{PO}_4^{-3}$ de (0-100% en SO_3^{-2}) a una concentración de NaOH 8M. Tiempo de reacción: 240 horas.

En los espectros IR, de la figura 4.4 , en donde sólo existe fosfato (0% sulfito) en el gel de reacción se puede observar poca definición de las bandas del producto obtenido, pero como se mencionó anteriormente la ausencia de la banda asignada a la zeolita X a 560 cm^{-1} , en estos espectros, es indicativo de la transformación de la misma.

En el caso de 100% sulfito en el gel de reacción, se observa claramente que para las condiciones de síntesis empleadas se forma la sulfitocancrinita ya que desaparece la banda de 560 cm^{-1} característica como se había mencionado antes de la zeolita X y aparecen bandas entre 500 y 700 cm^{-1} las cuales indican la transformación a cancrinita.

En cuanto a la mezcla de estos aniones se observa que independientemente del porcentaje de fosfato en el medio de reacción se forma la sulfitocancrinita. En este caso, la presencia del fosfato no ejerce ningún tipo de influencia sobre la formación, por lo menos a concentraciones iguales o superiores a 25% de sulfito. Por otra parte, la concentración de NaOH, cuando el anión sulfito está presente en el gel de reacción, pareciera que actúa únicamente para disolver los enlaces del material de partida ya que el sulfito, bajo estas condiciones experimentales, es el que promueve la formación de la cancrinita.

Se observa que cuando está presente el fosfato como único anión en el gel de reacción desaparece la banda de 560 características de la zeolita X, lo que sugiere que la zeolita X reacciona, pero no se evidencian bandas características de cancrinita o sodalita, por lo tanto, esta técnica no es definitiva para elucidar este espectro. Usando difracción de rayos X, es posible tener una idea más clara de los productos formados.

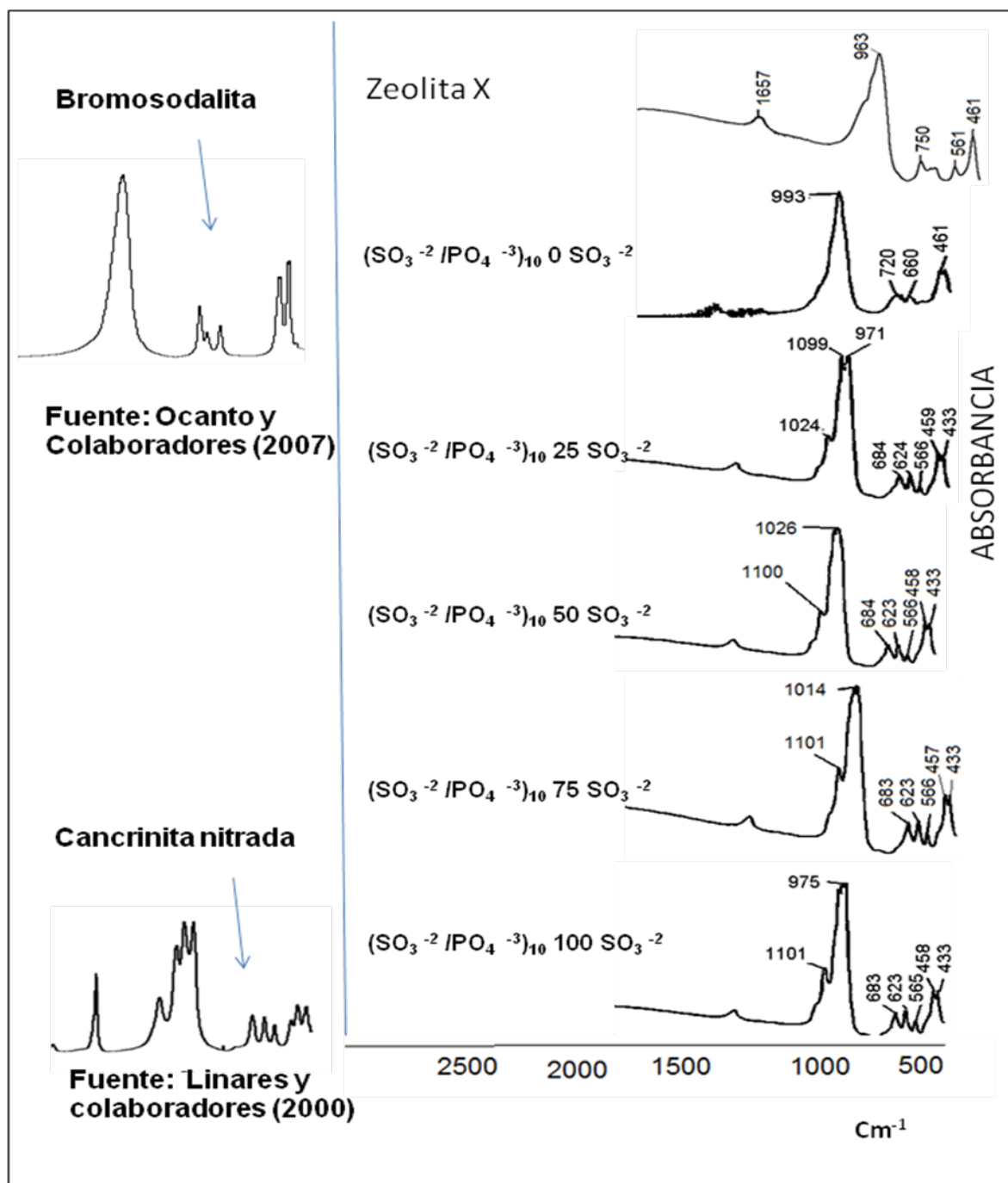


Figura 4.5. Espectros de IR de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{SO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ de (0-100% en SO_3^{2-}) a una concentración de NaOH 10 M. Tiempo de reacción: 240 horas.

En los espectros IR, de la figura 4.5, en donde sólo existe fosfato (0% sulfito) en el gel de reacción se puede observar una mejor definición de las bandas del producto obtenido, con la ausencia de la banda asignada a la zeolita X a 560 cm^{-1} , y comparada con el espectro correspondiente a la bromosodalita, se observa la transformación de la misma.

De igual manera en el caso de 100% sulfito en el gel de reacción, se observa claramente que para las condiciones de síntesis empleadas se forma la sulfitocancrinita ya que desaparece la banda de 560 cm^{-1} característica como se había mencionado antes de la zeolita X y aparecen bandas entre 500 y 700 cm^{-1} las cuales indican la transformación a cancrinita.

En cuanto a la mezcla de estos aniones también se observa que independientemente del porcentaje de fosfato en el medio de reacción se forma la sulfitocancrinita. En este caso, la presencia del fosfato no ejerce ningún tipo de influencia sobre la formación, por lo menos a concentraciones iguales o superiores a 25% de sulfito.

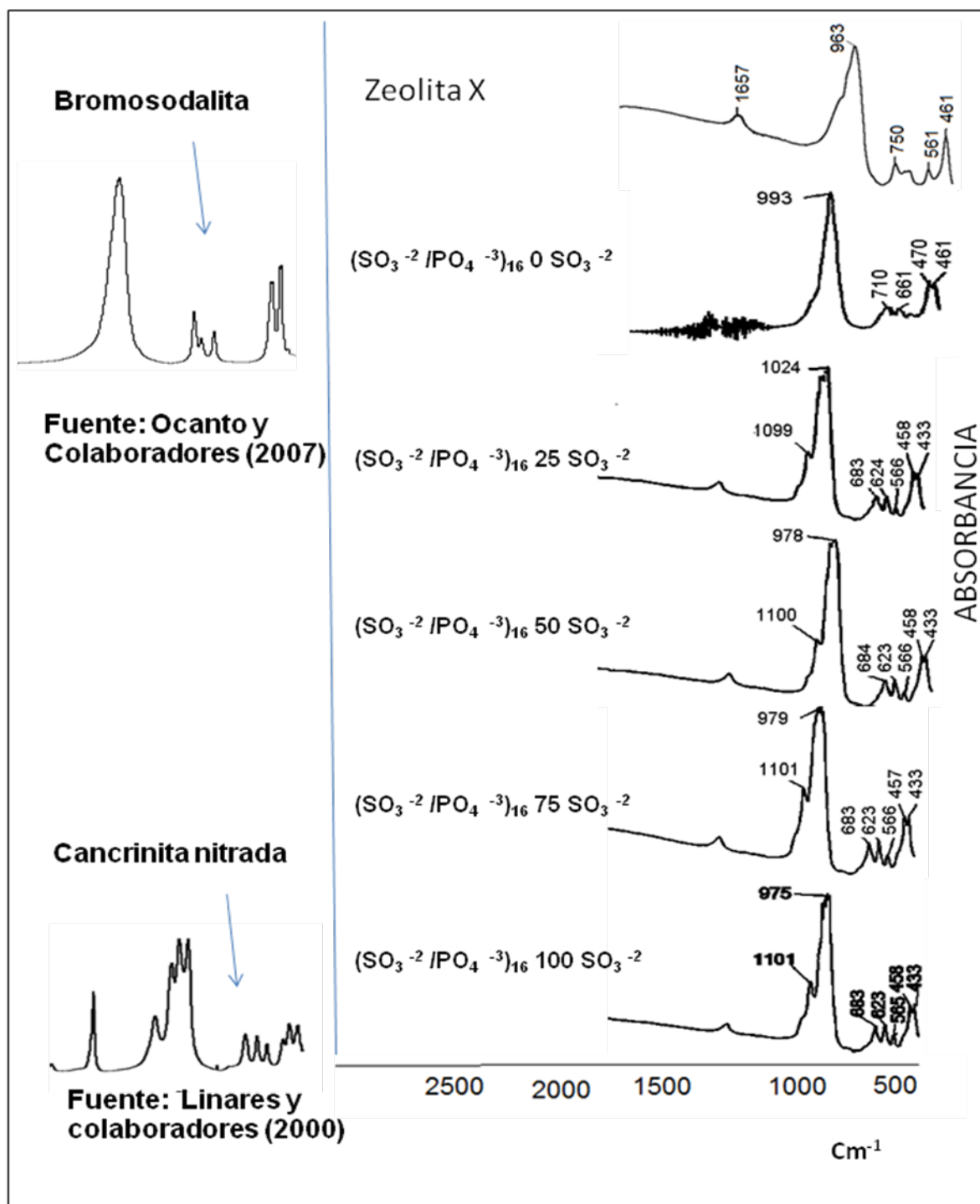


Figura 4.6. Espectros de IR de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{SO}_3^{-2} / \text{PO}_4^{-3}$ de (0-100% en SO_3^{-2}) a una concentración de NaOH 16 M. Tiempo de reacción: 240 horas.

En los espectros IR, de la figura 4.6, en donde sólo existe fosfato (0% sulfito) en el gel de reacción se puede observar de igual manera una mejor definición de las bandas del producto obtenido, con la ausencia de la banda asignada a la zeolita X a 560 cm^{-1} , y comparada con el espectro correspondiente a la bromosodalita, se observa la transformación de la misma.

Para el caso de 100% sulfito en el gel de reacción, se observa claramente que para las condiciones de síntesis empleadas se forma la sulfitocancrinita ya que desaparece la banda de 560 cm^{-1} característica como se había mencionado antes de la zeolita X y aparecen bandas entre 500 y 700 cm^{-1} las cuales indican la transformación a cancrinita.

En cuanto a la mezcla de estos aniones también se observa que independientemente del porcentaje de fosfato en el medio de reacción se forma la sulfitocancrinita. En este caso, la presencia del fosfato no ejerce ningún tipo de influencia sobre la formación, por lo menos a concentraciones iguales o superiores a 25% de sulfito.

Finalmente, se deduce, que para el caso de la mezcla de aniones de sulfito-fosfato, la concentración de la base no influye en la formación de los sólidos, ya que para todas las concentraciones, el anión director fue el sulfito, a bajos y altos porcentajes de este, se obtuvieron los mismos resultados, favoreciéndose la formación de la sulfitocancrinita.

4.2 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los análisis por difracción de rayos X se realizaron tomando como base los resultados más relevantes de cada par aniónico determinado por espectroscopia de infrarrojo.

Para observar la transformación de la zeolita X a los sólidos de interés, se tomó como referencia los valores de los picos característicos del patrón de difracción de la zeolita X, mostrados en la tabla 4.2 y que se pueden observar en los difractogramas que se presentan en las figuras 4.7 a 4.12.

Tabla 4.2 Ángulos de difracción de 2θ característicos de la zeolita. (ASTM, 1997)

Sólido	Pico	Ángulos 2θ
Zeolita X	1	15,70
	2	20,04
	3	23,70
	4	27,10
	5	30,80
	6	31,50
	7	34,20

Al igual que la zeolita X, la zeolita tipo cancrinita y la sodalita, presentan picos característicos de difracción de rayos X, cuyos valores se muestran en la tabla 4.3 y 4.4 respectivamente.

Tabla 4.3 Ángulos de difracción de 2θ característicos de la zeolita tipo cancrinita.
(SMOLIN, 1981)

Sólido	Pico	Ángulos 2θ
Cancrinita	1	14,02
	2	19,15
	3	24,40
	4	27,74
	5	32,74
	6	35,09

Tabla 4.4 Ángulos de difracción de 2θ característicos de la zeolita tipo sodalita.
(FELSHE, 1986), (HASSAN, 1996)

Sólido	Pico	Ángulos 2θ
Sodalita	1	14,16
	2	20,07
	3	22,47
	4	24,65
	5	31,19
	6	35,13
	7	40,70

4.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA EL PAR ANIÓNICO

SULFATO-CLORATO

La difracción de rayos X fue utilizada para corroborar los resultados obtenidos por infrarrojo. Las figuras 4.7 a 4.9 representan los difractogramas elegidos a diferentes concentraciones de sulfato y clorato así como a cada una de las concentraciones de hidróxido de sodio.

En los resultados obtenidos para este par aniónico se puede observar la transformación de la zeolita X de partida a zeolita tipo sodalita o cancrinita para las diferentes concentraciones de clorato-sulfato e hidróxido de sodio. Así cuando existe únicamente clorato en el gel de reacción y para las tres concentraciones de NaOH utilizadas, se genera la sodalita de clorato, resultado similar al reportado por Weller⁴⁰ para este anión. Mientras a 100% sulfato se forma la cancrinita de sulfato, similar a lo obtenido por Armstrong. (ARNSTRONG, 2000)

Para la mezcla de estos aniones, 8 M en NaOH y bajos porcentajes en sulfato (Figura 4.7) se observa claramente la formación de la sodalita de clorato, resultado similar al obtenido para las otras concentraciones de base utilizadas (Figura 4.8-4.9). Observándose un mayor poder moldeante del clorato independientemente de la concentración de la base a bajos porcentajes de sulfato (25 y 50%) en el gel de reacción. A estas condiciones experimentales el sulfato pareciera no tener influencia en la síntesis y el rol del NaOH es disgregar el material de partida.

A 75% en sulfato para 10 y 16 M en NaOH, los difractogramas nos sugieren la formación de una fase intermedia, resultados similares han sido reportados en la literatura cuando se utiliza carbonato. A altos porcentajes de sulfato, se establece una competencia entre los aniones presentes, no definiéndose una zeolita en particular posiblemente porque el poder moldeante de ambos se tiende a igualar a estas condiciones particulares de síntesis. La aparición de esta fase intermedia sugiere que cada anión propicia preferentemente la formación de un tipo de zeolita: cancrinita o sodalita, es por ello que posiblemente un mayor tiempo de reacción definiría un sólido en particular. (ALVAREZ, GUTIERREZ, HENRRIQUEZ, 2005)

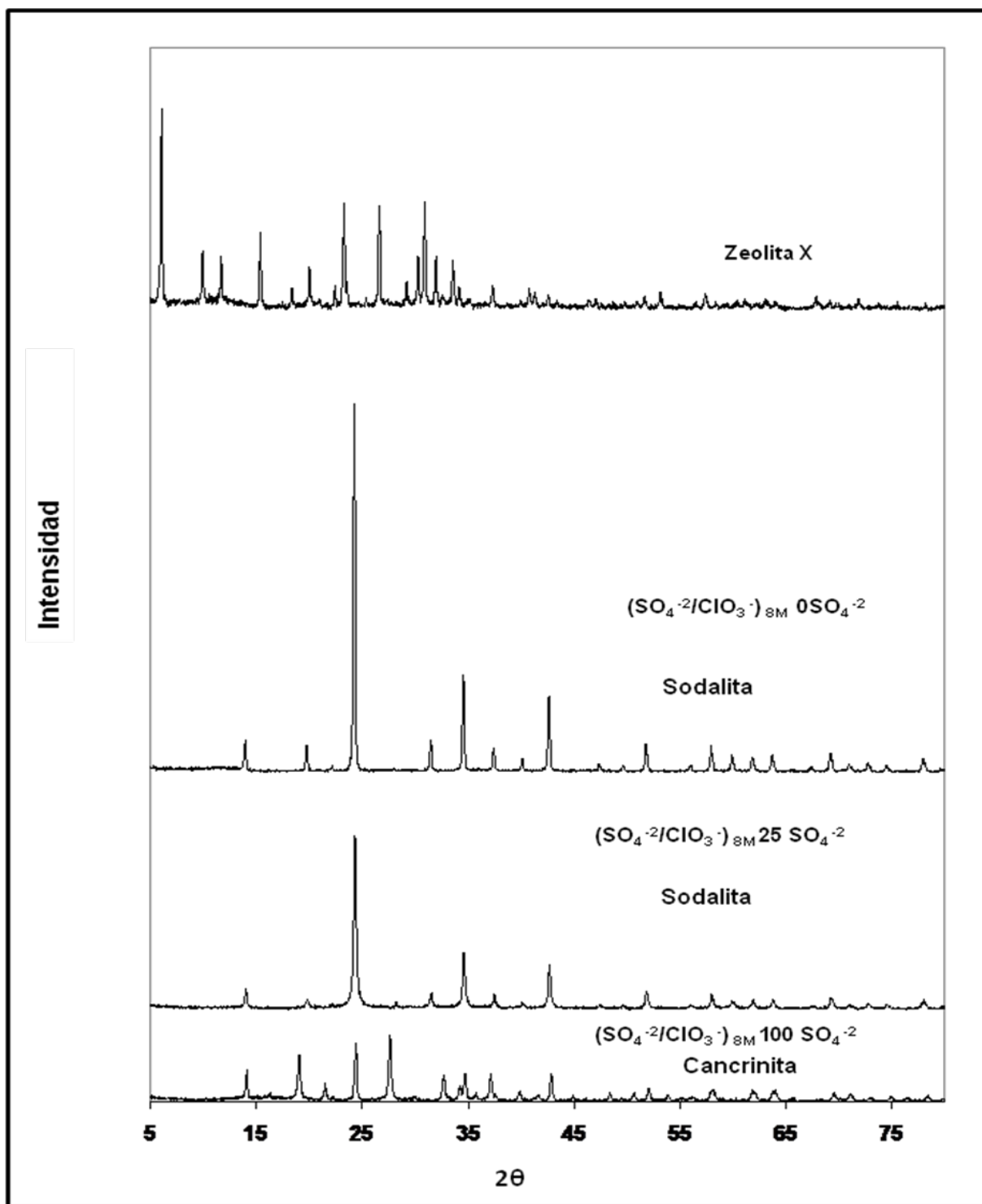


Figura 4.7. Síntesis de los sólidos a partir del par aniónico a partir del par aniónico $\text{SO}_4^{2-}/\text{ClO}_3^-$ de (0-100% en SO_4^{2-}) a una concentración de NaOH 8 M. Seguida por DRX. Tiempo de reacción: 168 horas.

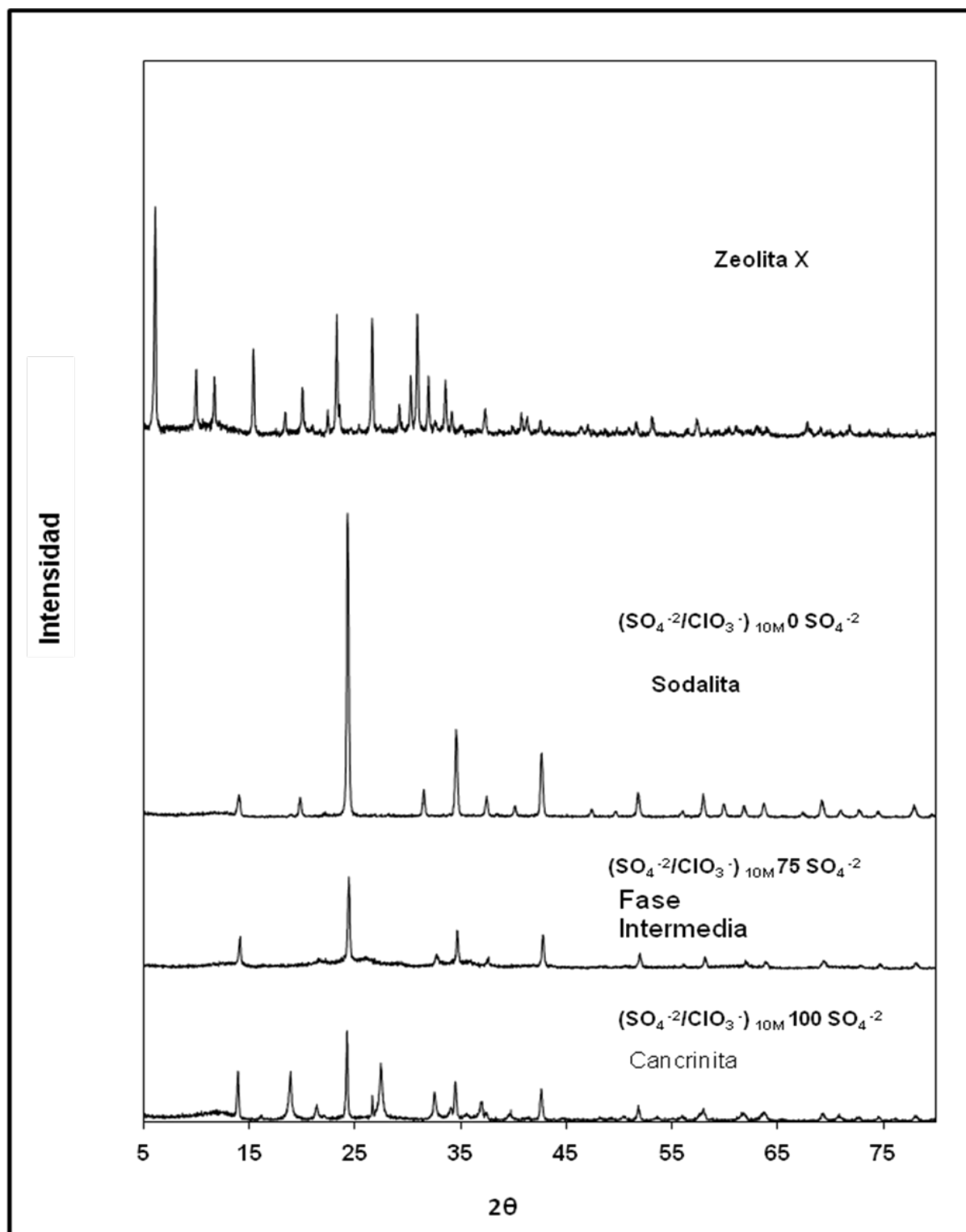


Figura 4.8. Síntesis de los sólidos a partir del par aniónico a partir del par aniónico $\text{SO}_4^{2-}/\text{ClO}_3^-$ de (0-100% en SO_4^{2-}) a una concentración de NaOH 10 M. Seguida por DRX. Tiempo de reacción: 168 horas.

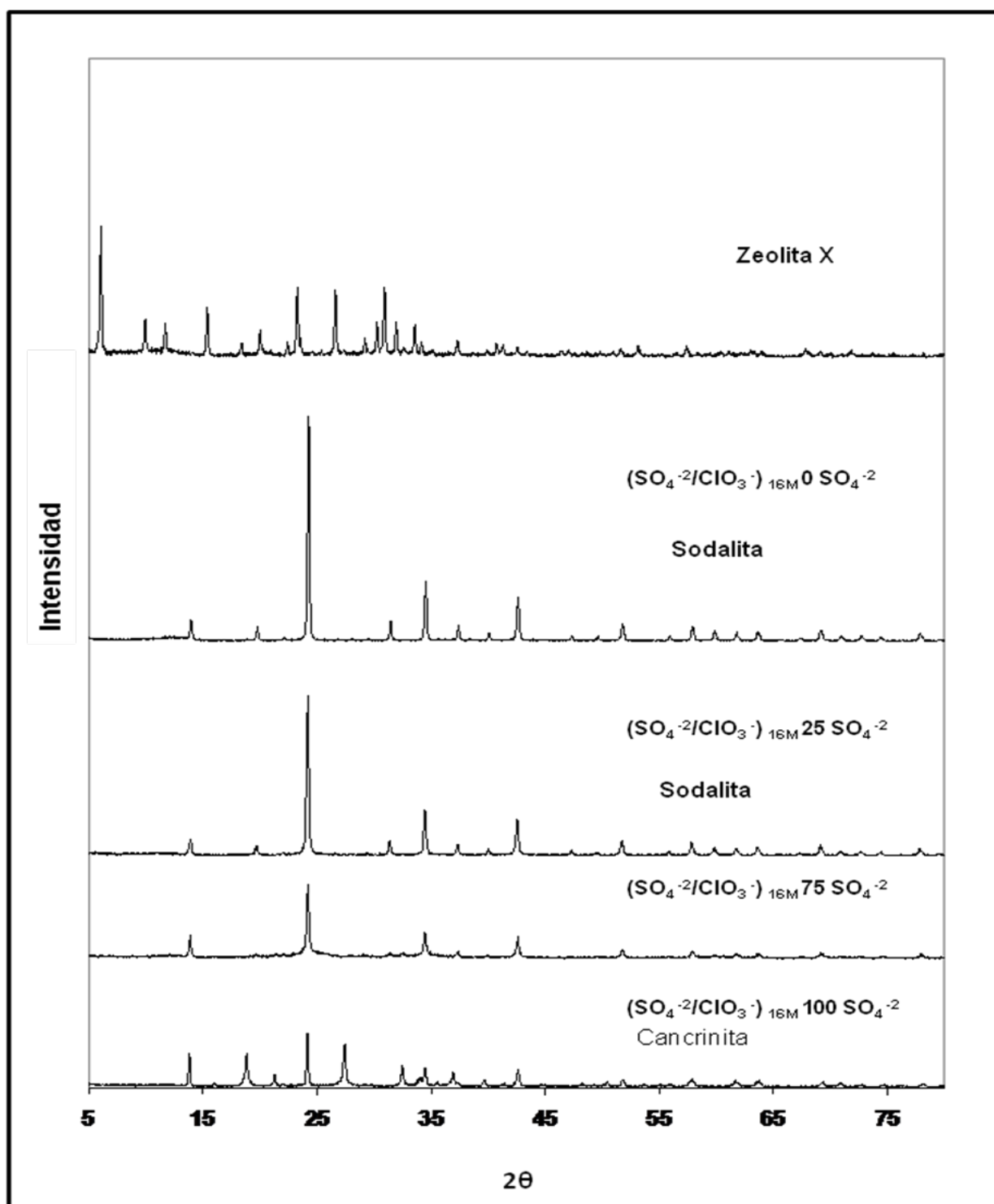


Figura 4.8. Síntesis de los sólidos a partir del par aniónico a partir del par aniónico $\text{SO}_4^{2-}/\text{ClO}_3^-$ de (0-100% en SO_4^{2-}) a una concentración de NaOH 16 M. Seguida por DRX. Tiempo de reacción: 168 horas.

4.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA EL PAR ANIÓNICO SULFITO – FOSFATO

La difracción de rayos X fue utilizada para corroborar los resultados obtenidos por espectroscopia de infrarrojo. Las figuras 4.10 a 4.12 representan los difractogramas elegidos a diferentes concentraciones de sulfito y fosfato así como a cada una de las concentraciones de hidróxido de sodio.

En los resultados obtenidos para este par aniónico, se puede observar la transformación de la zeolita X de partida a zeolita tipo cancrinita para bajas concentraciones de sulfito. Para 0% sulfito, es decir cuando solo hay fosfato en el gel de reacción, no se observa la transformación de la zeolita X a una estructura definida, reconociéndose en tal caso una fase intermedia, pero a medida que aumenta la concentración de NaOH, se observa a 10 M en NaOH, la transformación a zeolita tipo sodalita, resultado que no concuerda a lo reportado por Barrer⁷, el cual obtiene la cancrinita fosfática. La diferencia entre estos resultados posiblemente se debe a las condiciones de síntesis empleadas, ya que este autor utilizó Na_3PO_4 , temperatura de reacción ente 170 y 350° C y caolinita como fuente de aluminio y silicio. A 16 M el Difractograma sugiere la formación de dos sodalitas octahidratadas, este resultado es similar al reportado por Hermeler, y resultados previos encontrados por nuestro grupo de investigación^{1, 2}. Cabe destacar que la formación de la sodalita posiblemente se deba a la basicidad del medio de reacción, ya que el anión OH^- , por presentar un menor radio iónico, orienta la síntesis hacia la sodalita octahidratada, mientras que el PO_4^{3-} , por poseer un mayor tamaño, se le hace difícil formar parte de la estructura de la sodalita.

Por otra parte, para la mezcla de estos aniones se puede observar que predomina la zeolita tipo cancrinita para bajas y altas concentraciones de sulfito, y a las distintas concentraciones de hidróxido de sodio se puede decir que el anión director de esta reacción es el sulfito.

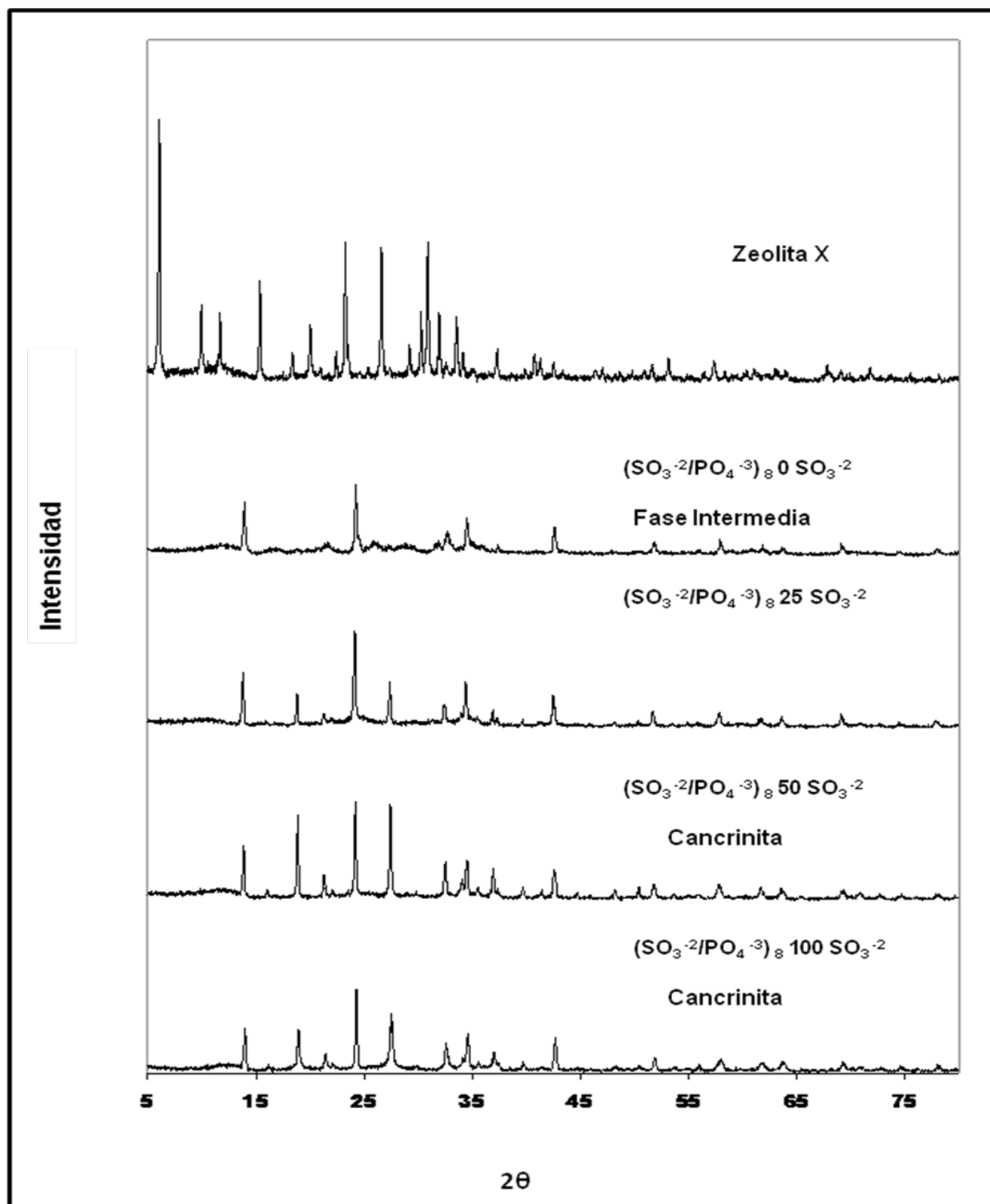


Figura 4.10. Síntesis de los sólidos a partir del par aniónico a partir del par aniónico $\text{SO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ de (0-100% en SO_3^{2-}) a una concentración de NaOH 8 M. Seguida por DRX. Tiempo de reacción: 240 horas.

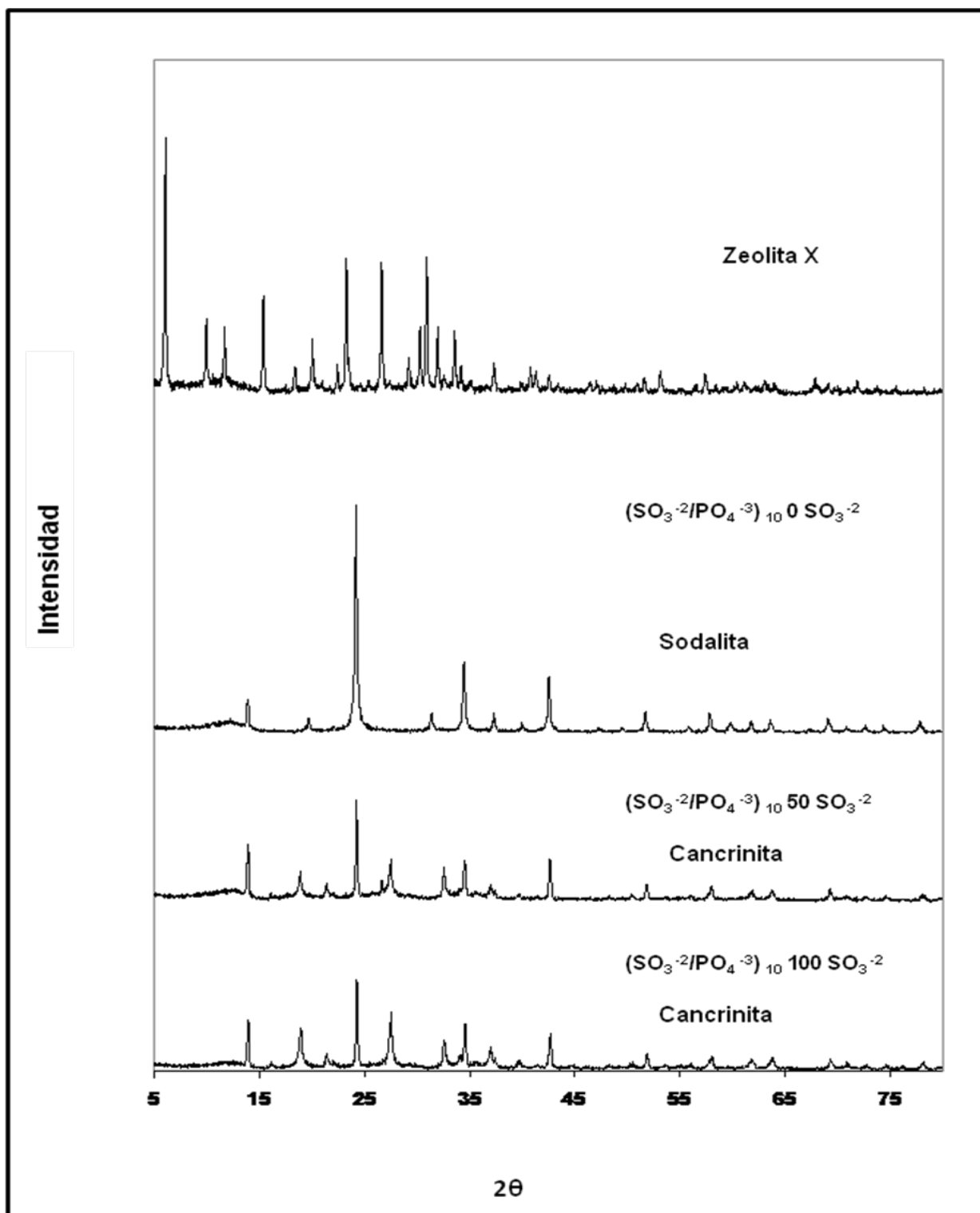


Figura 4.12. Síntesis de los sólidos a partir del par aniónico a partir del par aniónico $\text{SO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ de (0-100% en SO_3^{2-}) a una concentración de NaOH 10 M. Seguida por DRX. Tiempo de reacción: 240 horas.

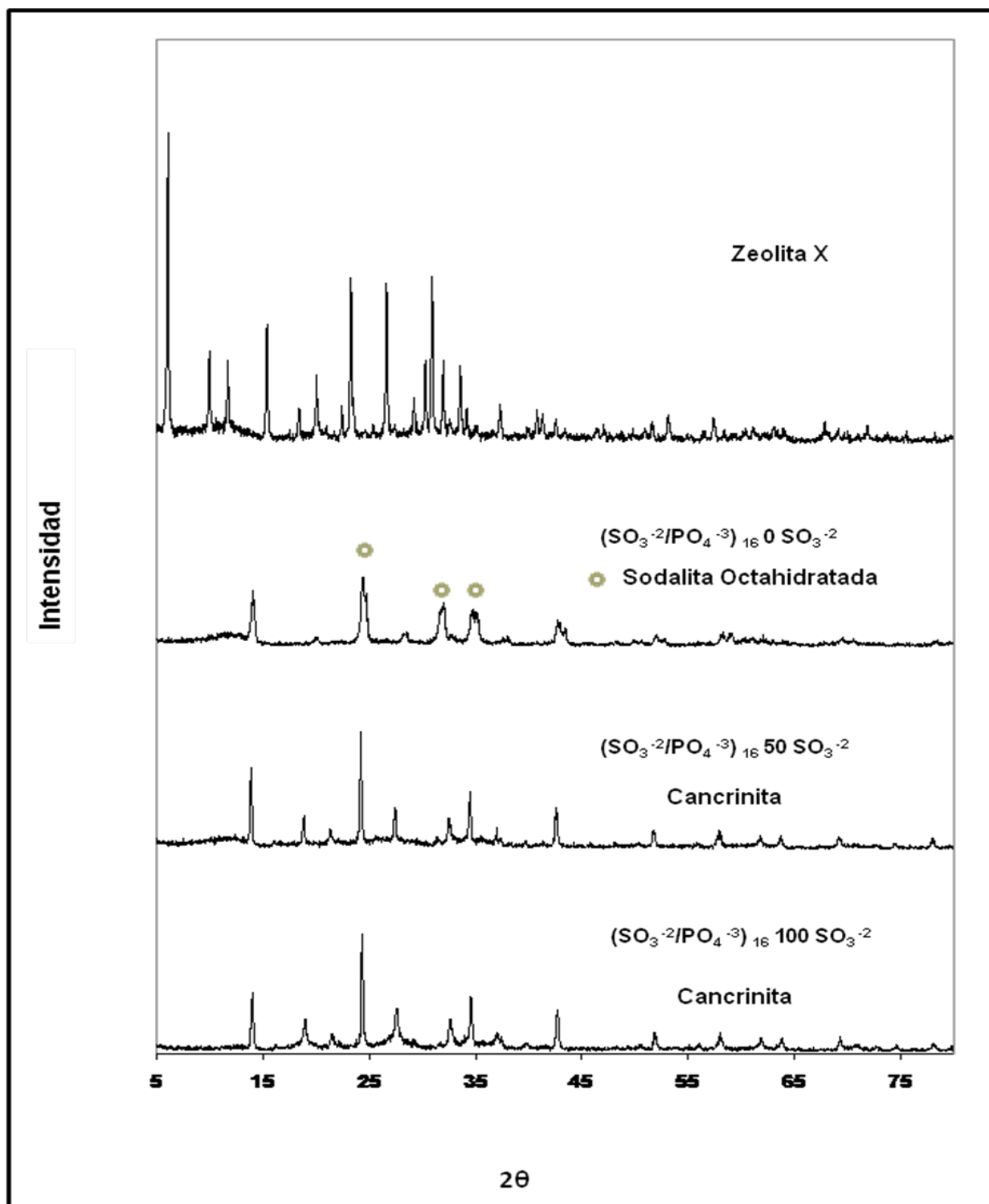


Figura 4.12. Síntesis de los sólidos a partir del par aniónico a partir del par aniónico $\text{SO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ de (0-100% en SO_3^{2-}) a una concentración de NaOH 16 M. Seguida por DRX. Tiempo de reacción: 240 horas.

4.3 ANÁLISIS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS DE RESIDUO

Con los valores de absorbancia medidos para cada una de las muestras problemas, se llega a la curva de calibración correspondiente al anión en estudio.

Para las aguas de residuo del proceso de síntesis, con las mezclas aniónicas de sulfato y clorato, la concentración de sulfato en dichas aguas fue de $94,18 \pm 0,01$ ppm con un pH de $11,54 \pm 0,01$. Para las aguas de residuo del proceso de síntesis con mezclas aniónicas de fosfato y sulfito, la concentración de fosfato en dichas aguas fue de $31,83 \pm 0,01$ ppm a un pH de $9,72 \pm 0,01$. En la Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela N° 5.021 se establece en la sección III de las descargas a cuerpos de agua Artículo 10, que los rangos y límites máximos de calidad de vertidos líquidos que sean o vayan a ser descargados, en forma directa o indirecta, a ríos, estuarios, lagos o embalses, la concentración de sulfatos no debe superar los 1000 ppm, la concentración de fósforo total de 10ppm, así como el pH debe estar entre seis y nueve (6-9).

Por lo tanto ambos desechos líquidos deben ser tratados a fin de disminuir su pH para que puedan ser descargados, así como el grupo de desechos líquidos que contiene fósforo debe ser tratado por medio de un tratamiento adecuado, el cual disminuya la concentración de fósforo para que éstas puedan ser vertidas de forma directa o indirecta.

El fósforo es uno de los nutrientes que contribuyen en mayor grado a la eutrofización de lagos y aguas naturales. Su presencia causa muchos problemas en la calidad del agua incluyendo aumentos en los costes de purificación, la disminución del valor de recreación y de conservación del lagunaje, pérdida de las poblaciones naturales y un posible efecto mortal de las toxinas en las aguas potables.

La eliminación del fósforo se consigue normalmente mediante precipitación química. La precipitación química se usa para eliminar las formas inorgánicas del fosfato mediante la adición de un coagulante y la mezcla de agua residual y coagulante. Los iones de metales multivalentes más frecuentemente usados son calcio, aluminio y hierro.

La cantidad de desechos líquidos generados es muy baja (de aproximadamente 7 litros), por lo que no se justifica la aplicación de un tratamiento para la optimización de dichos residuos. Cabe destacar que debido a las diversas investigaciones que se desarrollan en la Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, estos desechos acuosos son aprovechables para su estudio utilizando la bioremediación debido a las condiciones de pH en que se encuentran las muestras.

4.4. ORDEN DE REACTIVIDAD DE LOS DIFERENTES ANIONES. (NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , CrO_4^{2-})

En esta sección se establecerá un orden reacción basado en varias síntesis desarrollada en nuestro laboratorio, en las cuales se usaron diferentes aniones para sintetizar los sólidos de interés (cancrinita o sodalita) empleando la zeolita X como fuente de silicio y aluminio en medio alcalino.

Nuestro grupo de investigación^{1, 2, 21}, ha encontrado, que cuando esta presente el ion nitrato, independientemente de la concentración de la base y el porcentaje de este en el gel de reacción se forma exclusivamente la zeolita tipo cancrinita. Observándose este poder director aún cuando el nitrato de sodio esté en concentraciones tan bajas como un 2% en la mezcla. Es por ello que este anión será nuestra referencia y le asignaremos la mayor reactividad, debido a que es el único que a una concentración de 3M de NaOH forma cancrinita y a 40 horas de reacción (Figura 4.13 y 4.14).

El anión que le continúa en reactividad es el cloruro, debido a que a concentraciones tan bajas como 3M en NaOH, se forma algo de clorosodalita (Figura 4.15). Para el resto de los aniones estudiados no se observó transformación de la zeolita X a esta concentración. En cuanto al cromato, su orden de reacción se estableció al realizar la experiencia conjuntamente con el cloruro, observándose que a 3 M de NaOH, se formaba mezcla de clorosodalita y zeolita X sin reaccionar, mientras que cuando se utilizó cromato no se obtuvo transformación de la zeolita X (Figura 4.16). Para confirmar este hecho, se realizó la experiencia a 8 M en NaOH, encontrándose para una concentración de 50% de cloruro en el medio de reacción se favorecía la clorosodalita. La cromatosodalita sólo se formaba a altos porcentaje del cromato y de base (Figura 4.17). Continuando con el estudio se diseñó otro experimento donde se

aumento el tiempo de reacción a 120 horas, obteniéndose que para una concentración de 3 M, se formaba completamente la clorosodalita, ratificando el poder moldeante de este anión¹⁷, no así cuando se realizó esta experiencia con el anión bromuro, donde se obtuvo una mezcla de bromosodalita y zeolita X sin reaccionar (Figura 4.18). Como se recordará el hidroxilo juega un papel fundamental en la síntesis de este sólido, ya que disgrega al material de partida, adicionalmente este anión es un agente moldeante hacia la formación de la hidroxisodalita. Para el caso en que se realiza las experiencias en presencia de molibdato y tungstato, el producto obtenido es exclusivamente la sodalita octahidratada, aun a tiempos de reacción de 30 días, por lo que se concluye que el hidroxilo presenta mayor poder moldeante que el molibdato y tungstato (Figura 4.19).

En base a lo mencionado anteriormente y los resultados obtenidos en la síntesis con las mezclas aniónicas de sulfato-clorato y sulfito-fosfato, tomando en cuenta que las mismas se realizaron a un mayor tiempo de reacción, se puede establecer el siguiente orden de reactividad:



Estas síntesis dan por lo general dos tipos de zeolitas, cancrinita o sodalita debido a que el método de síntesis que se emplea es el mismo para las dos. A las zeolitas tipo cancrinitas se han dado pocas aplicaciones, básicamente por su baja porosidad consecuencia de que los canales principales de esta zeolita se encuentran bloqueados por los aniones presente en la estructura; sin embargo, y en vista que este tipo de zeolitas puede contener aniones carbonatos, éstos muy bien podrían ser usados en la neutralización de ácidos.

Las zeolitas tipo cancrinita se pueden presentar como posibles antiácidos, debido principalmente a su baja relación $\text{Si}/\text{Al} = 1$ y a la presencia de aniones carbonatos. Quizás su mayor ventaja la constituye el hecho de poder dosificar la cantidad de anión que se cede a medida que va transcurriendo la reacción de neutralización, debido a que los aniones carbonatos se encuentran ocluidos dentro de los canales de la zeolita. Esta dosificación controlada de iones carbonatos previene el “*efecto rebote*” presente en los antiácidos a base de carbonato de sodio.

Trabajos realizados por Linares y colaboradores demostraron que es posible sintetizar zeolitas carbonatadas tipo cancrinita e hidrotalcitas, y utilizarlos como efectivos medicamentos antiácidos. La efectividad de la cancrinita depende de parámetros tan importantes como el área superficial y la cantidad de carbonato presente en el sólido; mientras que la efectividad de la hidrotalcita es función de la cantidad de iones Mg presente en la muestra, ya que este ion confiere un mayor carácter básico al sistema. Las pruebas de neutralización indicaron que dosis tan pequeñas como 50 mg. de los sólidos, son suficientes para elevar el pH a condiciones normales de trabajo del estómago, sin que esto conlleve una posible desnaturalización de la enzima proteica. Las interacciones zeolita-sólido resultaron ser bastantes bajas y no reactivas con la pepsina, lo que indica que efectivamente las cancrinitas carbonatadas y las hidrotalcitas con alto porcentaje de iones Mg pueden ser utilizados como efectivos antiácidos.

La actividad antiácida de los materiales sintetizados, fue seguida mediante la metodología reportada por Rivera y colaboradores. Todos los sólidos fueron probados frente a un jugo gástrico sintético (HCl + pepsina, de $\text{pH} \approx 1,5$). Para ello, se tomó una alícuota de 20 mL del jugo gástrico sintético y se puso en contacto con una masa específica de sólido comprendida entre 50 y 500mg. Esta solución dispersada, fue agitada por una hora a 37°C a fin de simular los movimientos rítmicos del estómago. La solución fue filtrada y una alícuota de 10 mL fue titulada potenciométricamente con NaOH previamente estandarizado. Se utilizó un pHmetro Acumment modelo AB15 con electrodo de vidrio y de sensibilidad $\pm 0,05$ unidades de pH. El pH de las soluciones fue evaluado mediante dos vías: (a) vía directa, usando el pHmetro previamente calibrado (pH experimental), y (b) mediante la titulación potenciométrica ($\text{pH teórico} = -\log[\text{H}^+]$ donde $[\text{H}^+]$ corresponde a la concentración de protones libres determinados en la titulación ácido-base). Todas las valoraciones se realizaron por duplicado. Para determinar la interacción de los sólidos con la pepsina, se utilizó la espectroscopia de UV-visible mediante un espectrofotómetro HP 8452A con arreglo de diodo. Para ello se tomó una alícuota de la solución filtrada de las pruebas con 400mg de sólido, y se

determinó su espectro comprendido entre 200 y 400nm. Los espectros fueron tomados antes y después del contacto de los sólidos con el jugo gástrico sintético.

(LINARES, 2004)

En cuanto a la sodalita, debido a su estructura basada en una caja octaédrica truncada formada por la unión de átomos de Si y Al enlazada tridimensionalmente que además contiene unas cavidades cubicas octaédricas las cuales son el factor controlador de su propiedad fotocromática y/o catodocromática, se está planteando su aplicación en la fabricación de transmisores de luz variable, ampliamente utilizados en la proyección de imágenes, grabación holográfica, registro en un flujo de radiación iónica tal como la luz ultravioleta, ultravioleta de vacío, rayos X y radiación gamma. La propuesta de fabricación de este material fotocromático y/o catodocromático con base sodalítica, es a condiciones drásticas de temperatura y presión, usando como anión moldeante un halógeno como el cloruro.

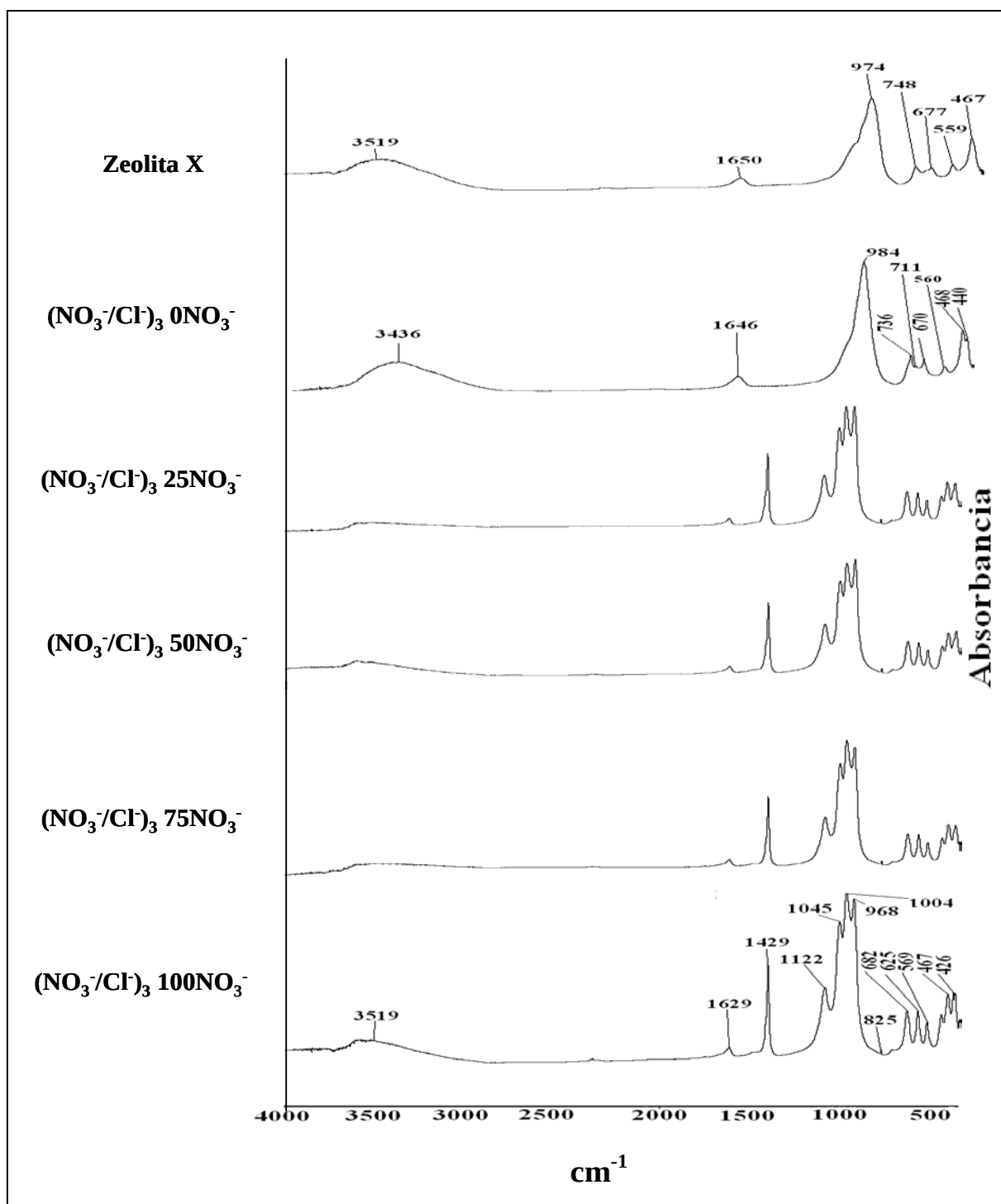


Fig. 4.13 Espectros de IR de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico NO₃⁻- Cl⁻ (0- 100 % en NO₃⁻) a una concentración de NaOH 3 M. Tiempo de reacción 40h.

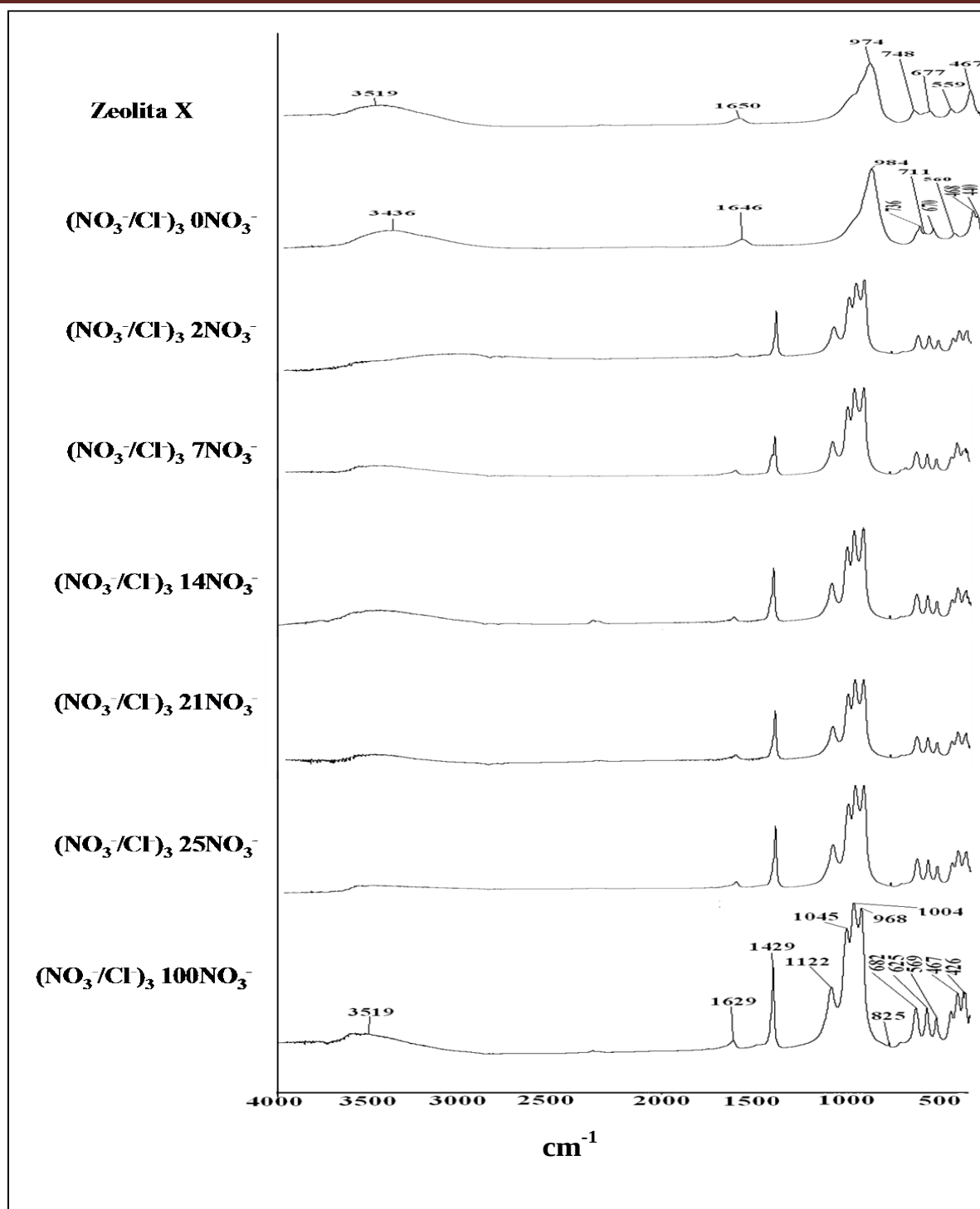


Fig. 4.14 Espectros de IR de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico NO₃⁻- Cl⁻ (0- 100 % en NO₃⁻) a una concentración de NaOH 3 M. Tiempo de reacción 40h.

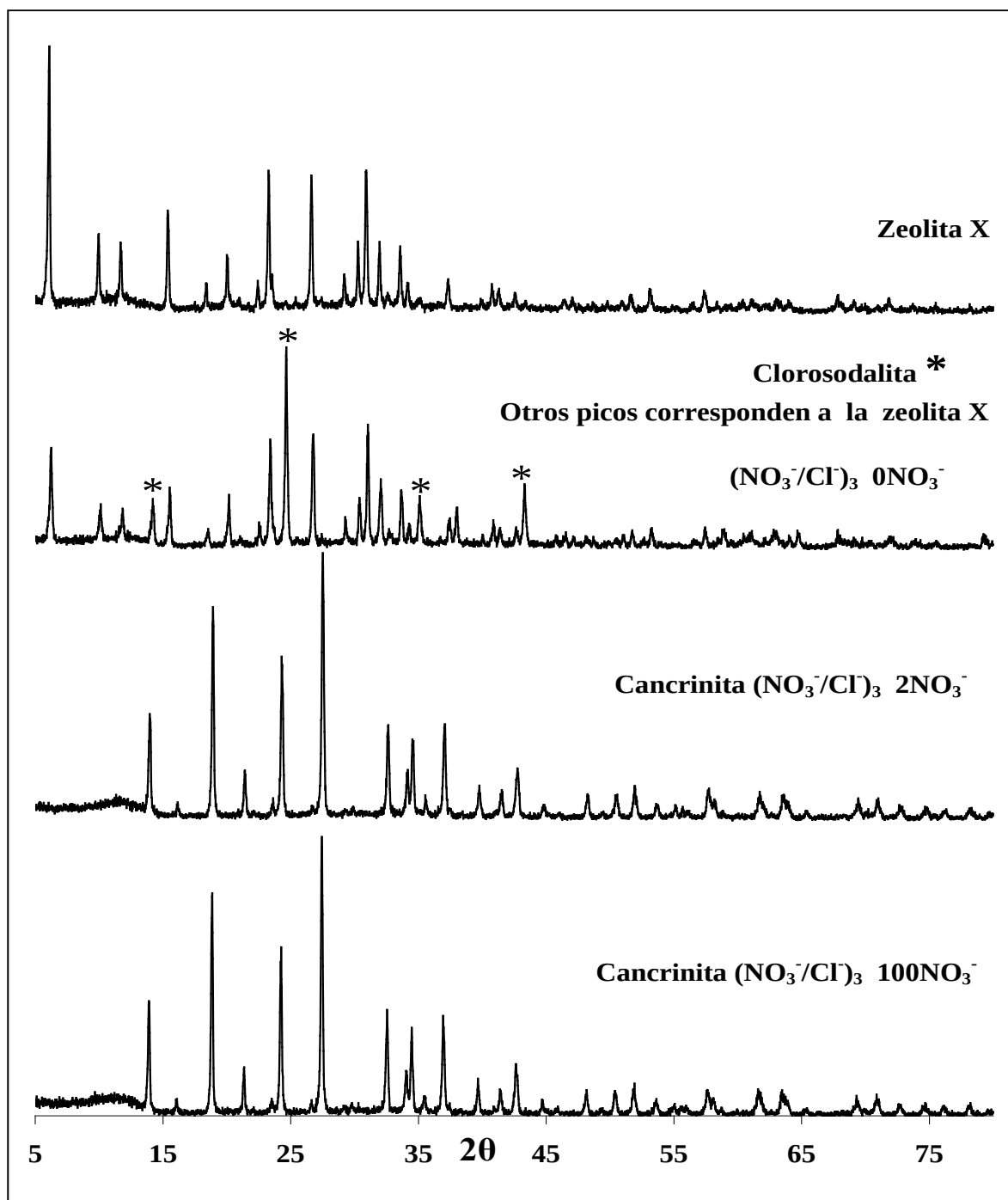


Fig. 4.15 Síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{NO}_3^- - \text{Cl}^-$ (0- 100 % en NO_3^-) a una concentración de NaOH 3 M seguida por DRX
Tiempo de reacción 40h.

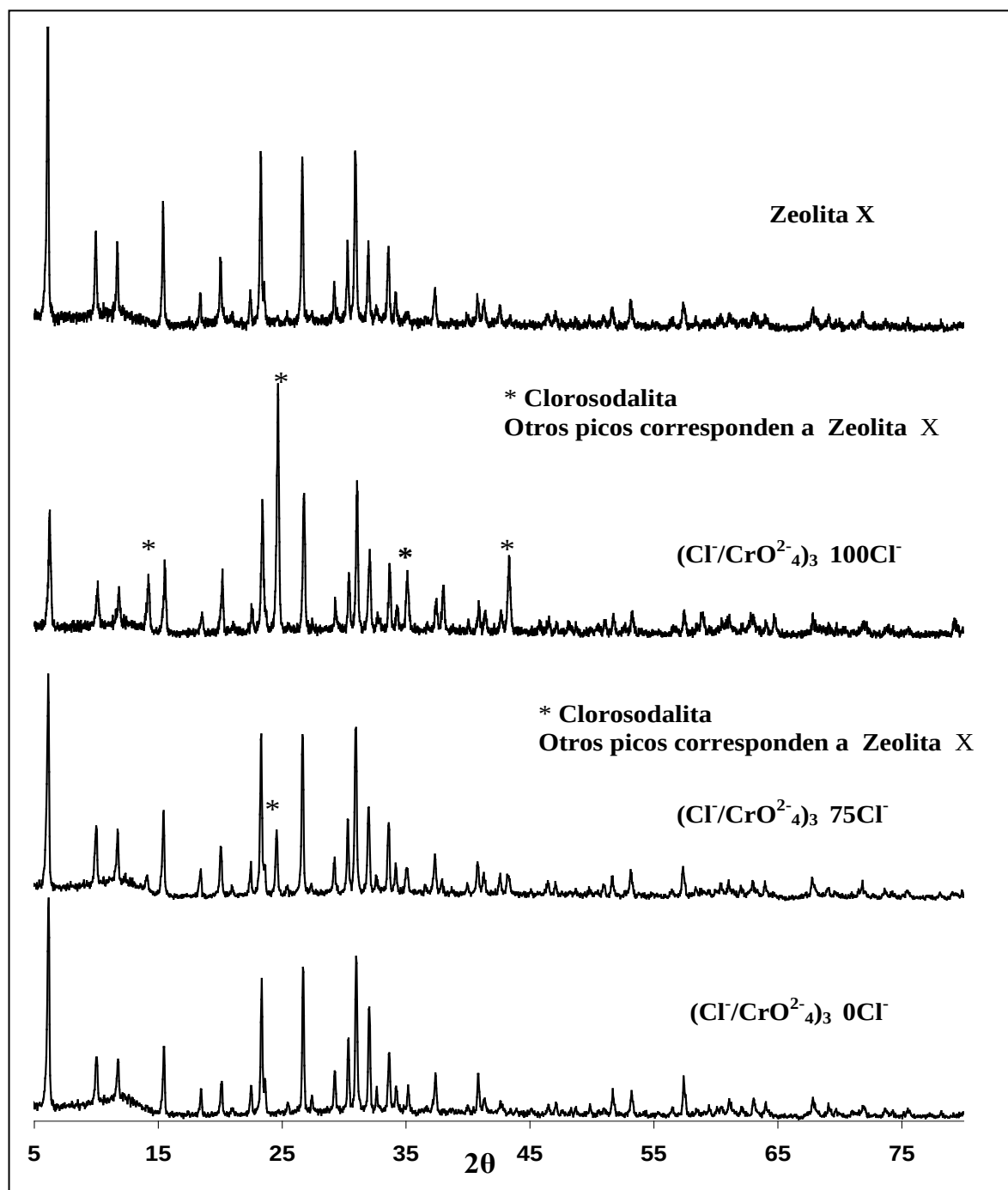


Fig. 4.16 Síntesis de los sólidos a partir del par aniónico (Cl⁻/CrO₄²⁻)
a una concentración de NaOH 3M, seguida por DRX.
Tiempo de reacción 40 horas

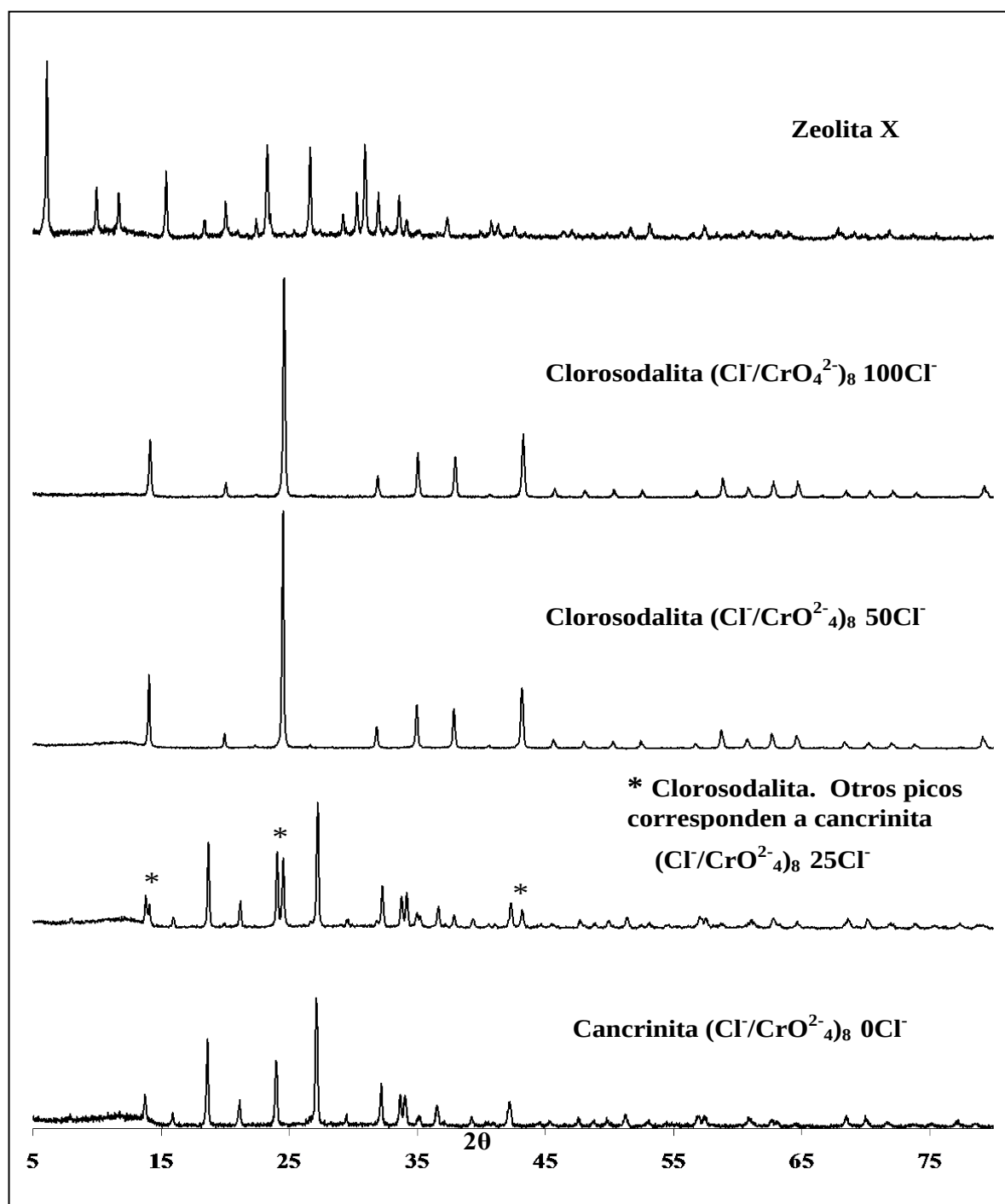


Fig. 4.17 Síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $(\text{Cl}^-/\text{CrO}_4^{2-})$ a una concentración de NaOH 8M, seguida por DRX. Tiempo de reacción de 40 horas.

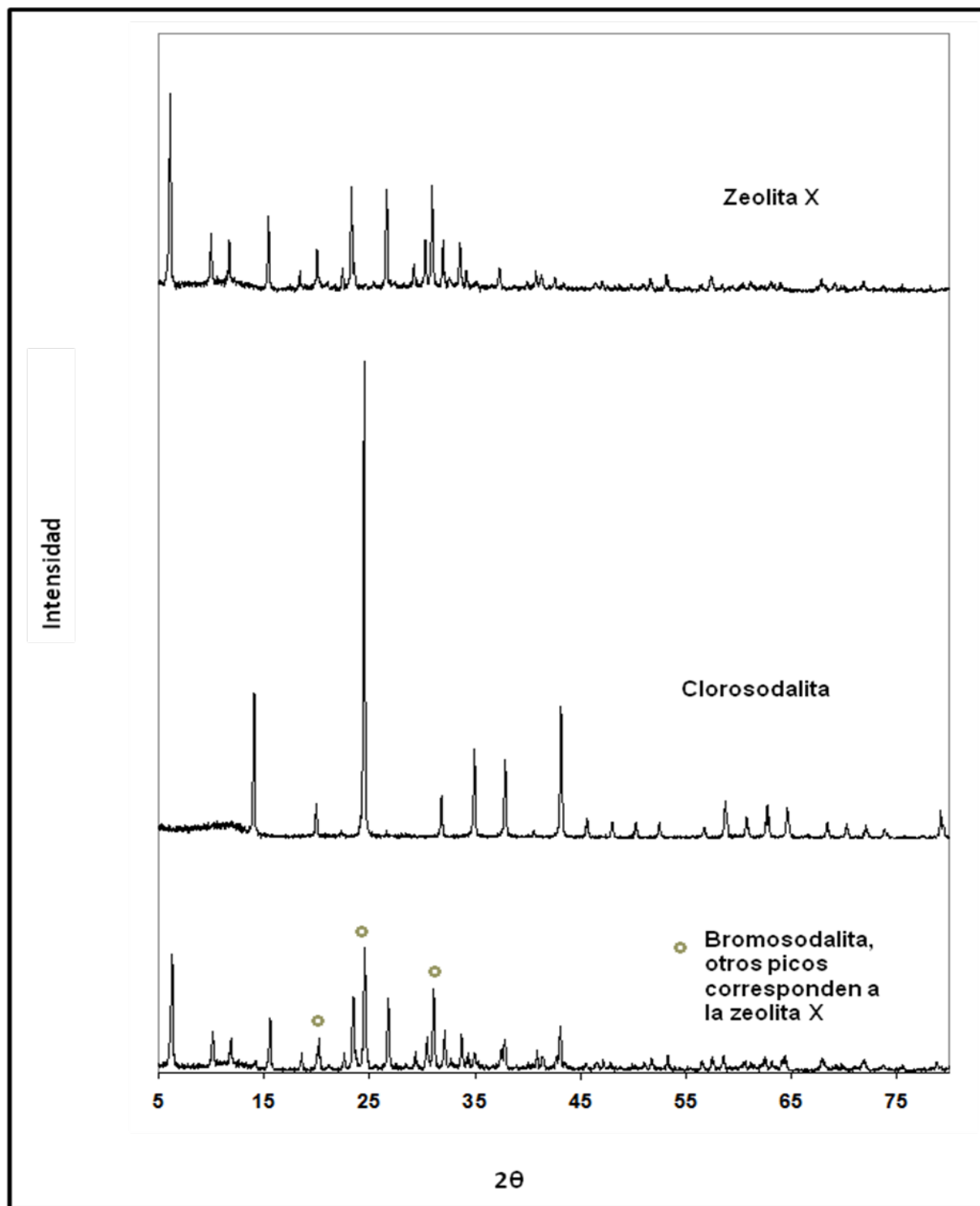


Fig. 4.18 Síntesis realizada utilizando Bromuro y cloruro con una concentración de NaOH 3 M seguida por DRX.
Tiempo de reacción de 120 horas.

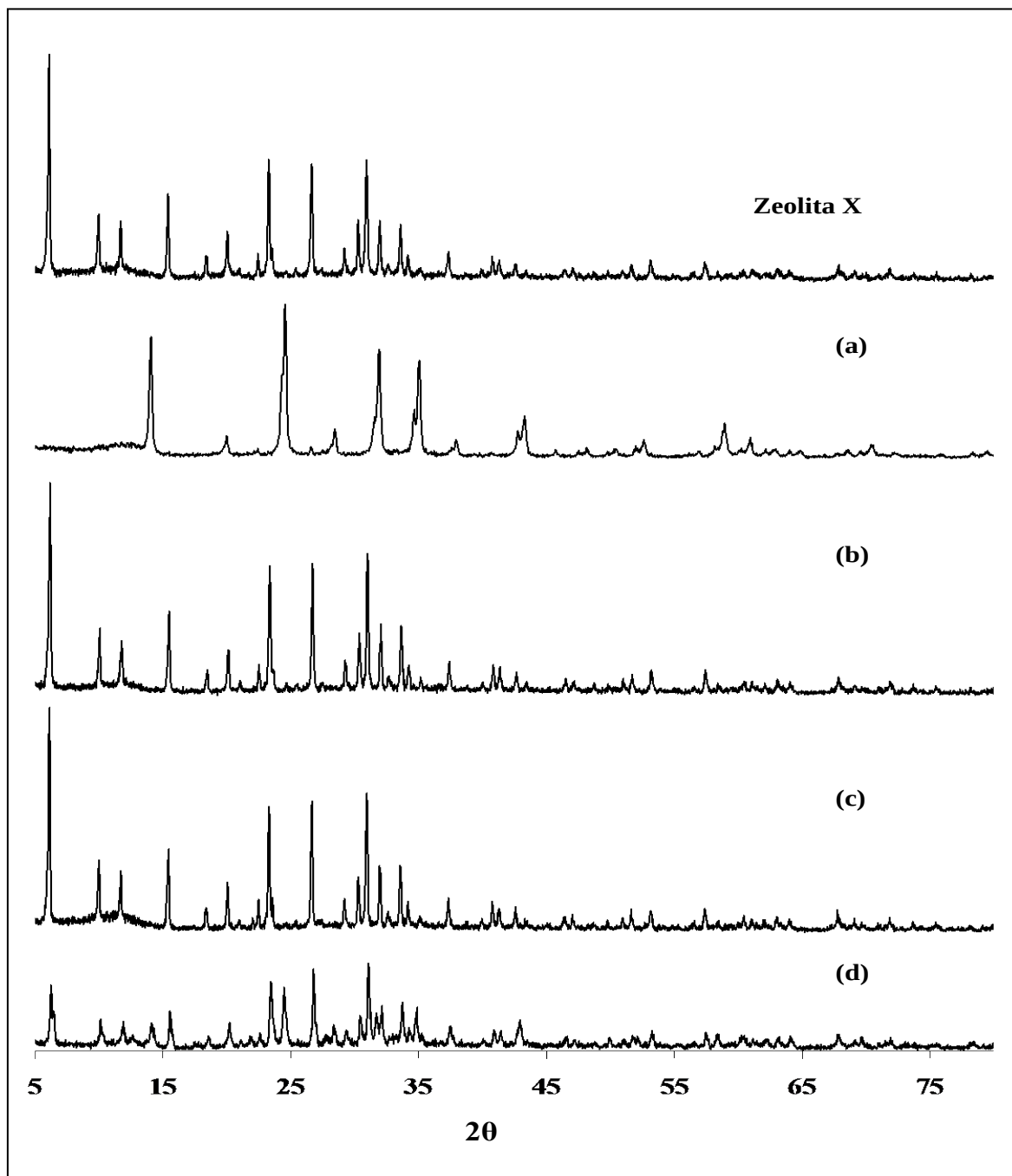


Figura 4.19. Síntesis realizada utilizando (a) zeolita X y 40h. (b) $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 40h, (c) $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 120h, (d) $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 720h (30 días). NaOH 3M, 80° C. Presión autógena.

CONCLUSIONES

1. La zeolita X reacciona con la presencia de sales aniónicas de sulfato, clorato, sulfito y fosfato e hidróxido de sodio, transformándose a sodalita, cancrinita o fases intermedias según sea la sal aniónica o la mezcla de la misma que esté presente en el gel de reacción.
2. Para 100 % sulfato, se observó la desaparición de las bandas de la zeolita X en el intervalo de los 700-500 cm^{-1} y la aparición de bandas características de la estructura de la cancrinita. La aparición de la banda alrededor de 1150 cm^{-1} indica la oclusión del sulfato en la estructura.
3. La presencia del clorato en el gel de reacción favorece la formación de estructuras sodalíticas.
4. Cuando la sal de sulfato está en mayor proporción que la sal de clorato en el gel de reacción, se establece una competencia entre ambas sales formando una fase intermedia entre la sodalita de clorato y la cancrinita de sulfito.
5. Para 100 % sulfito y concentraciones menores de este anión y en presencia de la sal de sulfito, se obtuvo la estructura definida de cancrinita de sulfito.
6. Cuando sólo hay fosfato en el gel de reacción, se obtuvo una interesante intervención de la base en la definición de la estructura, ya que cuando la concentración de NaOH era de 8 M, la zeolita X se transformó a una fase intermedia, luego a 10 M, se obtiene la formación de sodalita, finalmente a 16 M se obtuvo una sodalita octahidratada.
7. Los desechos líquidos generados en la síntesis tuvieron una concentración $(94,18 \pm 0,01)$ ppm de sulfato, con un pH de $(11,54 \pm 0,01)$, $(31,83 \pm 0,01)$ ppm de fosfato, la cual tiene un pH de $(9,72 \pm 0,01)$.
8. El orden de reacción de la zeolita X con sales aniónicas es $\text{NO}_3^- \gg \text{Cl}^- > \text{CrO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{ClO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{SO}_3^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > (\text{WO}_4^{2-} = \text{MoO}_4^{2-})$.

RECOMENDACIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en la síntesis de la zeolita X con las sales aniónicas de sulfato – clorato y sulfito – fosfato se recomienda.

1. Sintetizar la zeolita X a mayor concentración de hidróxido de sodio con las sales aniónicas de sulfato – clorato, esto con la finalidad de observar si a mayor concentración se da la sodalita de sulfato.
2. Sintetizar la zeolita X a un mayor tiempo de reacción con las mezclas aniónicas de sulfato-clorato, con un mayor porcentaje de sulfato, a fin de observar si esta es un variable determinante en la formación de las fases de interés.
3. Igualmente sintetizar a un mayor tiempo de reacción los sólidos con sales de fosfato y estudiar el tiempo de reacción como una variable influyente en la síntesis.
4. Caracterizar con técnicas analíticas de EDX, área superficial y microscopia electrónica de barrido a los sólidos obtenidos en las síntesis con sulfato-clorato y sulfito-fosfato con la finalidad de verificar lo obtenido por IR y DRX.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. ACOSTA, N. (2005) **“Estudio de la influencia de pares aniónicos nitrato-tungstato y nitrato-bromuro en la síntesis de la zeolita tipo cancrinita”**. Universidad de Carabobo. Memorias digitales
2. ALVAREZ, R. (2005) **“Síntesis y caracterización del sistema cancrinita-sodalita a partir de las mezclas aniónicas nitrato-cloruro y nitrato-molibdato”** Universidad de Carabobo. Memorias digitales.
3. ARMSTRONG, J.A.; DANN, S.E.; (2000), **Investigacion of zeolite scales formed in the Bayer Process**. Microporous and Mesoporous Materials 41 (2000) 89-97.
4. ASTM D 3906-97, (1997).Standard Test Method for Determination of relative x-ray Diffraction Intensities of faujasite-Type Zeolite- Containing Materials.
5. BARNES, M.; Addai-Messan, J. and Gerson, A. (1999). Catalysis. Forum, Microsporus and Mesopus Materials, 31:3:303-319.
6. BARRER, M.(1974); Beaumont, R; Colella, C. J. Chem. Soc. Dalton Trans. **934**.
7. BARRER, R. (1970); Cole, J.; Villiger, H. J. Chem. Soc. (A), 1516.
8. BARRER, R.; MARSHALL. (1965), **Journal Chemist of soil minerals. Part II**. 6621-6625.
9. BRECK, D. (1974) **Zeolite Molecular Sieves**, John & Sons, New York.
10. BUHL, J.; Taake, C. (2001). **Studies in Surface Science and Catalysis. 135. 1**.
11. BURTON, A; Feuertein, M.; Lobo, R.; Chan. J. (1999) **Microporous and Mesoporous Mater., 30**, 293.
12. DYER, A. (1968). **An Introduction to Zeolite Molecular Sieves**. Jhon Wiley & Sons LTD Great Britain.
13. ENGELHARDT, G. Felsche, J. and Sieger P.(1997). **Journal of American Chemical Society** 114 (13): 1173-1182 (1992).
14. FELSCHE, S. (1986).Luger and Ch. Baerloche, **Zeolites**. 6, 367
15. FLANINGEN, E.; Khatami H, Szymanski H (1971) **Adv Chem Mol Sieve Zeolite** 101:201
16. Gaceta Oficial de la República de Venezuela N° 5021. Año CXXIII, Mes III.

17. GIANNETTO, G.; Montes, A.; Rodríguez Fuente, G. (2000) **Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**. Editorial Innovación Tecnológica. Caracas Venezuela.
18. GRUNDY, H.; Hassan, I. (1982). *Canad. Mineral.* **20**, 239.
19. GRUNDY, H.; Hassan, I. (1991). *Canad. Mineral.* **29**, 377.
20. GUTIERREZ, F. (2005) “**Estudio de la influencia de la mezcla de pares de anions Molibdato-cloruro y Tusngtano-cloruro en medio básico**”. Memorias digitales.
21. HACKBARTH, K.; Fechtelkord, T, Stief.; F.; Bulh. J. (1999) **Microporous and Mesoporous Mater.** **30**, 347.
22. HASSAN, I.; Grundy, H. (1984). *Canad. Mineral.* **22**, 333.
23. HASSAN, I. (1996) **Mineralogical Magazine**, **60**, 949.
24. HENRRIQUEZ, J. (2005). “**Influencia de la basicidad y de la composición aniónica molibdato-bromuro y tunsgtano-bromuro en la síntesis del sistema cancrinita-sodalita**”
25. HERMELER, G.; Buhl, J.; Hoffmann, W. (1991). **Catalysis Today**. **8**, 415.
26. LATHAM, K.; Williams, C.; Duke, V. (1996). **Zeolites**. **17**, 513.
27. LINARES, C.; Sánchez, S.; Goldwasser, M.; Urbina de Navarro, C. (2004). **Uso de zeolitas tipo cancrinita carbonatadas e hidrotalcitas como antiácidos**. Memorias digitales.
28. LINARES, C. (2001) “**Un método en la síntesis de Zeolitas tipo cancrinita**” Universidad de Carabobo. Memorias digitales.
29. LINARES, C.; Madriz, S.; Goldwasser, M.; Urbina de Navarro, C. (2001). **Studies in Surface Science and Catalysis**. **135**. 331.
30. LINDER, G.; Hoffmann, G.; Witke, K.; Reinen, D.; Heinemann, CH.; Koch, W. J. (1996). **Solid State Chem.**, **126**, 50.
31. LINDER, G.; Massa, W.; Reinen, D. J. (1995). **Solid State Chem.**, **117**. 386.
32. LOPEZ, Soraya (2000) “**Síntesis y caracterización de intercrecimientos de zeolitas del sistema MFI/MEL**” Universidad de Carabobo. , pp. **101**.201.
33. MEIER, W. (1968). **Molecular Sieves**, Soc. Chem. Ind. London .**10**.

34. MEIR, W.; Olson, D.; Baerlocher, Ch. (2001). **Atlas of Zeolite Framework Types**. Fifth Revised Edition; Elsevier. Amsterdam.
35. MERLINO, S.; Mellini, M.; Bonaccorsi, E.; Pasero, M.; Leoni, L; Orlandi, P. Amer. (1991). **Mineral**.76, 2003.
36. MORTIER, W. J. (1978). **Catalysis.**, **55**, 138.
37. OCANTO, F.; Linares, C.; Urbina de Navarro, C, Álvarez, R.; **Síntesis y caracterización de zeolita tipo cancrinita con cromato como anión de compensación**. Congreso Internacional de Química. Cuba 2005. Memorias Digitales.
38. OCANTO, F.; Linares, C. (2004) **“Estudio de la influencia del par aniónico NO_3^- - Br^- en la síntesis cancrinita-sodalita”**. Revista latinoamericana de metalurgia y materiales. Memorias digitales.
39. RIVAS, G. **Tratamiento de aguas residuales**. Ediciones Vegas
40. SAWYER, C.; McCARTY, P.; PARKIN, G.; (2001). **“Química para Ingeniería Ambiental”**. Editorial McGraw Hill Interamericana. Bogotá Colombia.
41. SMITH, J. Mineral Soc. Am., Spec. Pap., **1**, 263 (1963).
42. SMOLIN, Y. I; Shepeleu, Y. F; Butikova, I. B. and Kobayakov, I; kristallografia 26,63 (1981).
43. TREACY, M. M. J. and Higgins, J., B.; (2001). Collection of simulated XDR powder patterns for zeolites, Fourth Revised Edition 88, 150, 323.
44. WELLER, M. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 427.4227 (2000)
45. WELLER, M.; Wong, G. **Solid State Ionics**. **32/33**. **430**(1989)
46. YAMZIN, I.; Emiraliev, A. Kritallografiya.**36**.36 (1982)
47. ZHENG, K.; Gerson, A.; Addai-Mensah, J.; Smart, R. **Journal Crystal Growth**. **171**. 197. (1997)

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. ACOSTA, N. (2005) **“Estudio de la influencia de pares aniónicos nitrato-tungstato y nitrato-bromuro en la síntesis de la zeolita tipo cancrinita”**. Universidad de Carabobo. Memorias digitales
2. ALVAREZ, R. (2005) **“Síntesis y caracterización del sistema cancrinita-sodalita a partir de las mezclas aniónicas nitrato-cloruro y nitrato-molibdato”** Universidad de Carabobo. Memorias digitales.
3. ARMSTRONG, J.A.; DANN, S.E.; (2000), **Investigacion of zeolite scales formed in the Bayer Process**. Microporous and Mesoporous Materials 41 (2000) 89-97.
4. ASTM D 3906-97, (1997). Standard Test Method for Determination of relative x-ray Diffraction Intensities of faujasite-Type Zeolite- Containing Materials.
5. BARNES, M.; Addai-Messan, J. and Gerson, A. (1999). Catalysis. Forum, Microsporus and Mesopus Materials, 31:3:303-319.
6. BARRER, M.(1974); Beaumont, R; Colella, C. J. Chem. Soc. Dalton Trans. **934**.
7. BARRER, R. (1970); Cole, J.; Villiger, H. J. Chem. Soc. (A), 1516.
8. BARRER, R.; MARSHALL. (1965), **Journal Chemist of soil minerals. Part II**. 6621-6625.
9. BRECK, D. (1974) **Zeolite Molecular Sieves**, John & Sons, New York.
10. BUHL, J.; Taake, C. (2001). **Studies in Surface Science and Catalysis. 135. 1**.
11. BURTON, A; Feuertein, M.; Lobo, R.; Chan. J. (1999) **Microporous and Mesoporous Mater., 30**, 293.
12. DYER, A. (1968). **An Introduction to Zeolite Molecular Sieves**. Jhon Wiley & Sons LTD Great Britain.
13. ENGELHARDT, G. Felsche, J. and Sieger P.(1997). **Journal of American Chemical Society** 114 (13): 1173-1182 (1992).
14. FELSCHE, S. (1986). Luger and Ch. Baerloche, **Zeolites**. 6, 367
15. FLANINGEN, E.; Khatami H, Szymanski H (1971) **Adv Chem Mol Sieve Zeolite** 101:201
16. Gaceta Oficial de la República de Venezuela N° 5021. Año CXXIII, Mes III.

17. GIANNETTO, G.; Montes, A.; Rodríguez Fuente, G. (2000) **Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**. Editorial Innovación Tecnológica. Caracas Venezuela.
18. GRUNDY, H.; Hassan, I. (1982). *Canad. Mineral.* **20**, 239.
19. GRUNDY, H.; Hassan, I. (1991). *Canad. Mineral.* **29**, 377.
20. GUTIERREZ, F. (2005) “**Estudio de la influencia de la mezcla de pares de anions Molibdato-cloruro y Tusngtano-cloruro en medio básico**”. Memorias digitales.
21. HACKBARTH, K.; Fechtelkord, T, Stief.; F.; Bulh. J. (1999) **Microporous and Mesoporous Mater.** **30**, 347.
22. HASSAN, I.; Grundy, H. (1984). *Canad. Mineral.* **22**, 333.
23. HASSAN, I. (1996) **Mineralogical Magazine**, **60**, 949.
24. HENRRIQUEZ, J. (2005). “**Influencia de la basicidad y de la composición aniónica molibdato-bromuro y tunsgtano-bromuro en la síntesis del sistema cancrinita-sodalita**”
25. HERMELER, G.; Buhl, J.; Hoffmann, W. (1991). **Catalysis Today**. **8**, 415.
26. LATHAM, K.; Williams, C.; Duke, V. (1996). **Zeolites**. **17**, 513.
27. LINARES, C.; Sánchez, S.; Goldwasser, M.; Urbina de Navarro, C. (2004). **Uso de zeolitas tipo cancrinita carbonatadas e hidrotalcitas como antiácidos**. Memorias digitales.
28. LINARES, C. (2001) “**Un método en la síntesis de Zeolitas tipo cancrinita**” Universidad de Carabobo. Memorias digitales.
29. LINARES, C.; Madriz, S.; Goldwasser, M.; Urbina de Navarro, C. (2001). **Studies in Surface Science and Catalysis**. **135**. 331.
30. LINDER, G.; Hoffmann, G.; Witke, K.; Reinen, D.; Heinemann, CH.; Koch, W. J. (1996). **Solid State Chem.**, **126**, 50.
31. LINDER, G.; Massa, W.; Reinen, D. J. (1995). **Solid State Chem.**, **117**. 386.
32. LOPEZ, Soraya (2000) “**Síntesis y caracterización de intercrecimientos de zeolitas del sistema MFI/MEL**” Universidad de Carabobo. , pp. **101**.201.
33. MEIER, W. (1968). **Molecular Sieves**, Soc. Chem. Ind. London .**10**.

34. MEIR, W.; Olson, D.; Baerlocher, Ch. (2001). **Atlas of Zeolite Framework Types**. Fifth Revised Edition; Elsevier. Amsterdam.
35. MERLINO, S.; Mellini, M.; Bonaccorsi, E.; Pasero, M.; Leoni, L; Orlandi, P. Amer. (1991). **Mineral**.76, 2003.
36. MORTIER, W. J. (1978). **Catalysis.**, **55**, 138.
37. OCANTO, F.; Linares, C.; Urbina de Navarro, C, Álvarez, R.; **Síntesis y caracterización de zeolita tipo cancrinita con cromato como anión de compensación**. Congreso Internacional de Química. Cuba 2005. Memorias Digitales.
38. OCANTO, F.; Linares, C. (2004) **“Estudio de la influencia del par aniónico NO_3^- - Br^- en la síntesis cancrinita-sodalita”**. Revista latinoamericana de metalurgia y materiales. Memorias digitales.
39. RIVAS, G. **Tratamiento de aguas residuales**. Ediciones Vegas
40. SAWYER, C.; McCARTY, P.; PARKIN, G.; (2001). **“Química para Ingeniería Ambiental”**. Editorial McGraw Hill Interamericana. Bogotá Colombia.
41. SMITH, J. Mineral Soc. Am., Spec. Pap., **1**, 263 (1963).
42. SMOLIN, Y. I; Shepeleu, Y. F; Butikova, I. B. and Kobayakov, I; kristallografia 26,63 (1981).
43. TREACY, M. M. J. and Higgins, J., B.; (2001). Collection of simulated XDR powder patterns for zeolites, Fourth Revised Edition 88, 150, 323.
44. WELLER, M. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 427.4227 (2000)
45. WELLER, M.; Wong, G. **Solid State Ionics**. **32/33**. **430**(1989)
46. YAMZIN, I.; Emiraliev, A. Kritallografiya.**36**.36 (1982)
47. ZHENG, K.; Gerson, A.; Addai-Mensah, J.; Smart, R. **Journal Crystal Growth**. **171**. 197. (1997)

Tabla A.1. Formación de fases de aluminosilicatos como una función de la temperatura y la naturaleza del anión de compensación

Anion	Concentration ^b	Temperature (°C)		
		90	135	220
Carbonate	1	S I	S I	C
	2	S I	S I	C
	3	S I	S I	C
	4	S I	S I	C
Sulphate	1	C	C	C
	2	C	C	C
	3	C	C	C
	4	C	C	C
Oxalate	1	S	S	S
	2	S	S	S
	3	S	S	S
	4	S	S	S
Chloride	1	S	S	S
	2	S	S	S
	3	S	S	S
	4	S	S	S

^a S: sodalite, I: intermediate, C: cancrinite; Bold letters indicate majority phase.

^b Concentration: 1 = 3.57×10^{-2} M, 2 = 6.43×10^{-2} M, 3 = 0.214 M and 4 = 0.5 M over typical concentration range exhibited under plant conditions.

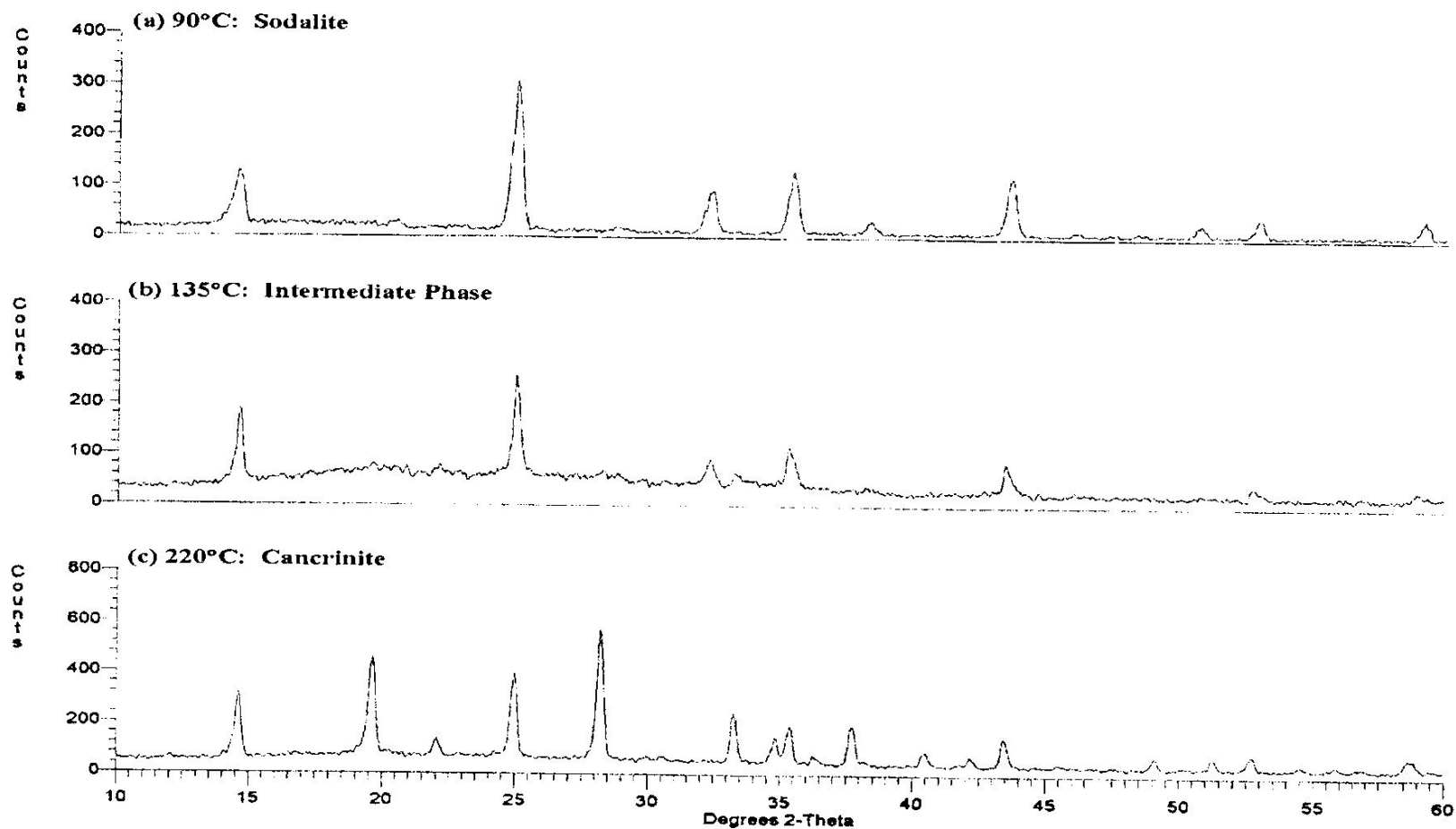
Fuente: ARMSTRONG, J.A.; DANN, S.E.; (2000)

Tabla A.2. Bandas de absorción en el espectro de infrarrojo para escala de laboratorio (cm^{-1})

	Asymmetric stretches				Symmetric stretches				Anion
Scale (HT)	1107	1035	1007	956	762	681	622	573	1458
Scale (LT)	1107	1038	1007	956		682	625	570	1458
CO_3^{2-}	1107	1041	1001	967	761	688	629	568	1458
SO_4^{2-}	1110	1036	996	970	755	685	620	571	1152
NO_3^- ^a	1123	1041	1001	951	763	682	622	574	1424
OH^-	1000				737	713	668		3600

Fuente: ARMSTRONG, J.A.; DANN, S.E.; (2000). Data para cancrinita nitrada

Figura A.1. Difractogramas característicos para algunas fases de la zeolita sintetizada



Fuente: ARMSTRONG, J.A.; DANN, S.E.; (2000). Data para cancrinita nitrada

Tablas de datos para la construcción de las curvas de calibración con sulfato y fosfato

TABLA A.3. Datos experimentales para la construcción de la curva de calibración con sulfato

Patrón	Concentración (ppm$\pm$0,01)	Absorbancia (A$\pm$0,00001)
1	7,50	0,12781
2	37,50	0,58296
3	67,50	0,97906
4	97,50	1,26855
5	127,50	1,62547

TABLA A.4. Datos experimentales para la construcción de la curva de calibración con fosfato

Patrón	Concentración (ppm$\pm$0,01)	Absorbancia (A$\pm$0,00001)
1	10,00	0,00450
2	20,00	0,00719
3	30,00	0,01204
4	40,00	0,02220

Para la caracterización de las aguas de residuo se utilizaron los Métodos Normalizados de Aguas Potables y Residuales (ASTM).

Primero se midió el pH de las aguas de residuo con pH metro digital, los resultados obtenidos para cada muestra fueron las siguientes:

Tabla A.5 Datos experimentales de pH en los desechos líquidos

Muestra	pH
Agua de residuo del proceso de síntesis con mezclas aniónicas de sulfato-clorato	11,54
	11,53
	11,56
Agua de residuo del proceso de síntesis con mezclas aniónicas de fosfato-sulfito	9,73
	9,72
	9,71

Para la determinación de las concentraciones de fosfatos y sulfatos los resultados obtenidos en el UV- visible son:

Tabla A.6 Datos experimentales de absorbancia de los desechos líquidos

Muestra	Absorbancia (A)
Agua de residuo del proceso de síntesis con mezclas aniónicas de sulfato-clorato	1,2365
Agua de residuo del proceso de síntesis con mezclas aniónicas de fosfato-sulfito	0,0139

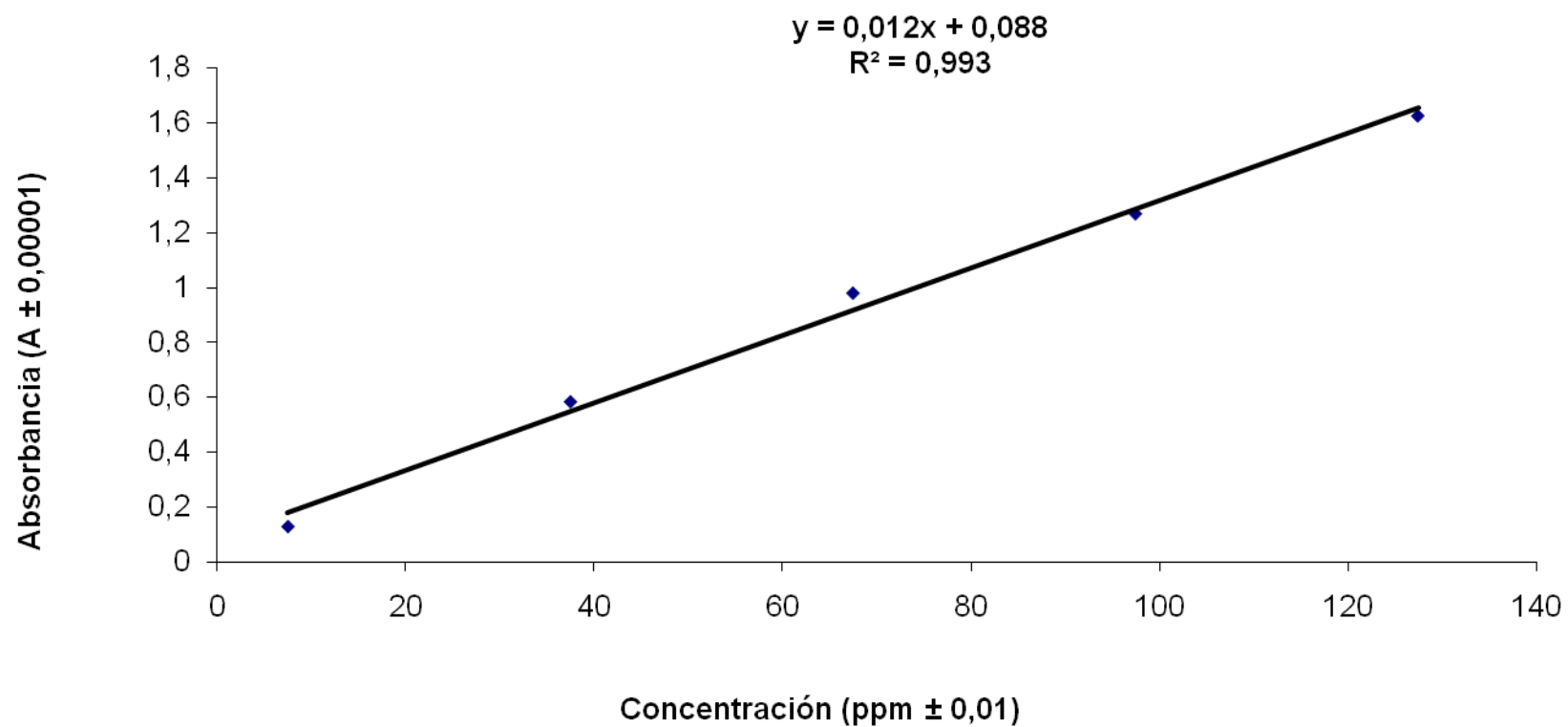


FIGURA B.1. Curva de calibración de sulfatos

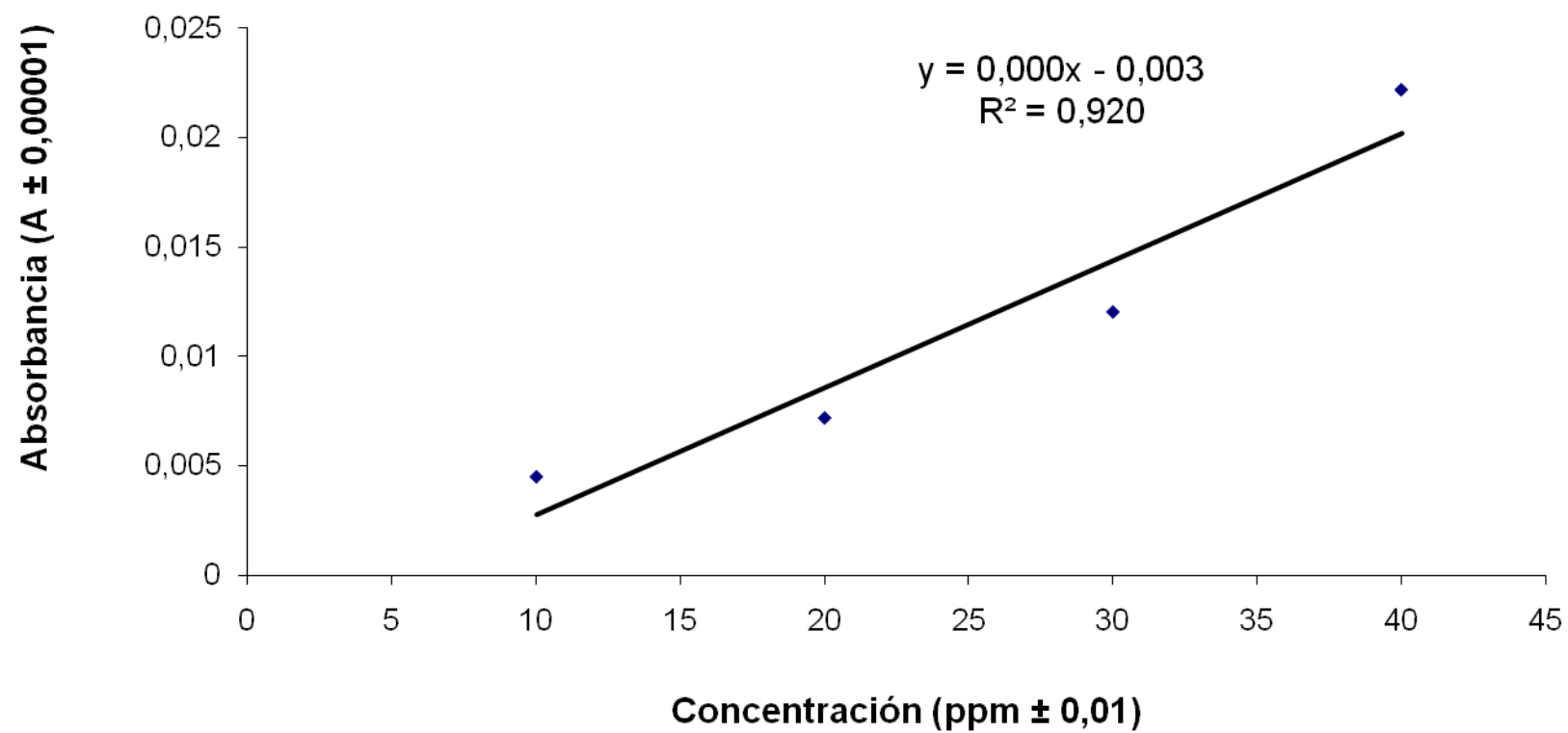


FIGURA B.2. Curva de calibración de fosfatos

GACETA OFICIAL

DE LA REPUBLICA DE VENEZUELA

AÑO CXXIII — MES III

Caracas, lunes 18 de diciembre de 1995

Nº 5.021 Extraordinario

SUMARIO

Presidencia de la República

Decreto Nº 883, mediante el cual se dictan las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos.

PRESIDENCIA DE LA REPUBLICA

Decreto Nº 883

11 de octubre de 1995

RAFAEL CALDERA
Presidente de la República

En ejercicio de las atribuciones que le confiere el ordinal 10º del artículo 190 de la Constitución y de conformidad con lo establecido en los artículos 19, 20 y 21 de la Ley Orgánica del Ambiente, en Consejo de Ministros,

CONSIDERANDO

Que es deber del Estado la protección de las cuencas hidrográficas, la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y el control de los vertidos o efluentes líquidos susceptibles de degradar el medio acuático y alterar los niveles de calidad exigibles para preservar y mejorar el ambiente,

CONSIDERANDO

Que el Ejecutivo Nacional mediante Decreto Nº 125 de fecha 13 de abril de 1994, publicado en la Gaceta Oficial de la República de Venezuela Nº 35.445 de fecha 22 de abril de 1994, instruyó a la Comisión Nacional de Normas Técnicas para la Conservación, Defensa y Mejoramiento del Ambiente, a proceder dentro del plazo de un año, contado a partir de la fecha de publicación del respectivo Decreto, a la evaluación de las disposiciones técnicas contenidas en los Decretos Nºs 2.221, 2.222 y 2.224, publicados en la Gaceta Oficial de la República de Venezuela Nºs 4.418 Extraordinario de fecha 27 de abril de 1992, a los efectos de su mejor adecuación a la realidad ambiental y socio-económica del país y en atención a la dinámica científica y técnica,

CONSIDERANDO

Que durante el plazo antes indicado la Comisión Nacional de Normas Técnicas para la Conservación, Defensa y Mejoramiento del Ambiente ha realizado una cuidadosa revisión de las disposiciones técnicas contenidas en los Decretos Nºs 2.221, 2.222, 2.224 y 125 a la luz de la situación actual de calidad de aguas en las diversas cuencas hidrográficas del país y de los resultados obtenidos hasta el presente en el control de los vertidos o efluentes líquidos, resultando de tal revisión la conveniencia de dictar un nuevo cuerpo normativo más adecuado a la realidad ambiental y socio-económica del país y a las exigencias de la dinámica científica y técnica,

DECRETA

las siguientes

NORMAS PARA LA CLASIFICACION Y EL CONTROL DE LA CALIDAD DE LOS CUERPOS DE AGUA Y VERTIDOS O EFLUENTES LIQUIDOS

CAPITULO I

Disposiciones Generales

Artículo 1º: El presente Decreto establece las normas para el control de la calidad de los cuerpos de agua y de los vertidos líquidos.

Artículo 2º: A los fines de este Decreto se entiende por:

Acuífero lenticular: Acuífero de desarrollo local y completamente aislado o cerrado por todos lados con una roca impermeable.

Acuífero no aprovechable: Aquel cuya calidad no permite su aprovechamiento para consumo humano o actividades agropecuarias de una manera económicamente viable.

Yacimiento de petróleo: Formación geológica porosa y permeable, denominada roca recipiente que, cubierta por una roca impermeable denominada "techo", contenga petróleo o gas, o ambas cosas y esté deformado u obstruido en forma tal que el petróleo y el gas queden atrapados.

Acuífero de un yacimiento de petróleo: Parte de la misma formación geológica que contiene hidrocarburos, saturada con agua. En el caso de acumulación de petróleo, el acuífero puede encontrarse por encima o por debajo de las acumulaciones de petróleo, dependiendo de la densidad del mismo.

Aguas servidas: Aguas utilizadas o residuales provenientes de una comunidad, industria, granja u otro establecimiento, con contenido de materiales disueltos y suspendidos.

Bioacumulación: Proceso de acumulación progresiva de sustancias químicas en los tejidos de los seres vivos, a medida que se asciende en la cadena alimenticia.

Calidad de un cuerpo de agua: Caracterización física, química y biológica de aguas naturales para determinar su composición y utilidad al hombre y demás seres vivos.

Carga máxima de un efluente: Cantidad total de contaminante descargado por unidad de tiempo.

Caudal de diseño de control: Caudal específico seleccionado en un curso de agua (río o estuario) para servir de base al diseño de control de la contaminación del mismo y, por lo tanto, de control de los vertidos o efluentes líquidos contaminantes que a él sean descargados. La estipulación del caudal de diseño de control fija las condiciones hidrológicas para las cuales se aplican las normas de calidad de aguas y la capacidad de asimilación de contaminantes del curso de agua receptor, a los fines del control de vertidos o efluentes.

Contaminación de las aguas: Acción o efecto de introducir elementos, compuestos o formas de energía capaces de modificar las condiciones del cuerpo de agua superficial o subterráneo de manera que se altere su calidad en relación con los usos posteriores o con su función ecológica para el desarrollo de la vida acuática y ribereña.

Descarga submarina: Descarga de aguas servidas, crudas o tratadas, desde la costa hasta un punto final de descarga en el fondo de un sector marino-costero, mediante una tubería o conducto.

Línea de costa: La franja comprendida entre la línea de separación agua-terra durante la ocurrencia de marea alta y la línea de profundidad de tres metros, medida durante el período de marea baja.

Población equivalente (PE): Población estimada que contribuiría con una cantidad determinada de un parámetro específico, indicador de contaminación (DBO_{5,20} en el caso de contaminación orgánica, microorganismos coliformes en contaminación microbiana). Las conversiones de carga orgánica a PE se basarán en una contribución de 54 g de DBO_{5,20}/persona/día, las de carga microbiana en número más probable/per cápita/día de 200×10^9 coliformes.

Vertido líquido: Descarga de aguas residuales que se realice directa o indirectamente a los cauces mediante canales, desagües

o drenajes de agua, descarga directa sobre el suelo o inyección en el subsuelo, descarga a redes cloacales, descarga al medio marino-costero y descargas submarinas.

Zona de mezcla térmica: Volumen de agua donde tiene lugar la dispersión inicial de la descarga en el cuerpo receptor. Su dimensión vendrá determinada por las características de cada descarga y cuerpo receptor en particular.

CAPITULO II

De la clasificación de las aguas

Artículo 3°: Las aguas se clasifican en:

Tipo 1: Aguas destinadas al uso doméstico y al uso industrial que requiera de agua potable, siempre que ésta forme parte de un producto o sub-producto destinado al consumo humano o que entre en contacto con él.

Las aguas del tipo 1 se desagregan en los siguientes sub-tipos:

Sub-Tipo 1A:	Aguas que desde el punto de vista sanitario pueden ser acondicionadas con la sola adición de desinfectantes.
Sub-Tipo 1B:	Aguas que pueden ser acondicionadas por medio de tratamientos convencionales de coagulación, floculación, sedimentación, filtración y cloración.
Sub-Tipo 1C:	Aguas que pueden ser acondicionadas por proceso de potabilización no convencional.

Tipo 2: Aguas destinadas a usos agropecuarios.

Las aguas del Tipo 2 se desagregan en los siguientes sub-tipos:

Sub Tipo 2A:	Aguas para riego de vegetales destinados al consumo humano.
Sub Tipo 2B:	Aguas para el riego de cualquier otro tipo de cultivo y para uso pecuario.

Tipo 3: Aguas marinas o de medios costeros destinadas a la cría y explotación de moluscos consumidos en crudo.

Tipo 4: Aguas destinadas a balnearios, deportes acuáticos, pesca deportiva, comercial y de subsistencia.

Las aguas del Tipo 4 se desagregan en los siguientes subtipos:

Sub Tipo 4A:	Aguas para el contacto humano total.
Sub Tipo 4B:	Aguas para el contacto humano parcial.

Tipo 5: Aguas destinadas para usos industriales que no requieren de agua potable.

Tipo 6: Aguas destinadas a la navegación y generación de energía.

Tipo 7: Aguas destinadas al transporte, dispersión y desdoblamiento de poluentes sin que se produzca interferencia con el medio ambiente adyacente.

...lo 4°. A los efectos de esta Norma, se establecen los siguientes criterios para la clasificación de las aguas, así como los niveles de calidad exigibles de acuerdo con los usos a que se destinen:

1. Las aguas del sub-tipo 1A son aquellas cuyas características corresponden con los límites y rangos siguientes:

Parámetro	Límite o rango máximo
Oxígeno disuelto (O.D.)	mayor de 4,0 mg/l. (*)
pH	mínimo 6,0 y máximo 8,5.
Color real	menor de 50, U Pt-Co.
Turbiedad	menor de 25, UNT.
Fluoruros	menor de 1,7 mg/l.
Organismos coliformes totales	promedio mensual menor a 2000 NMP por cada 100 ml.

* Este valor también se podrá expresar como porcentaje de saturación, el cual debe ser mayor de 50%.

2. Las aguas del sub-tipo 1B son aquellas cuyas características corresponden con los límites y rangos siguientes:

Parámetro	Límite o rango máximo
Oxígeno disuelto (O.D.)	mayor de 4,0 mg/l. (*)
pH	mínimo 6,0 y máximo 8,5.
Color real	menor de 150, U Pt-Co.
Turbiedad	menor de 250, UNT.
Fluoruros	menor de 1,7 mg/l.
Organismos coliformes totales	promedio mensual menor a 10000 NMP por cada 100 ml.

* Este valor también se podrá expresar como porcentaje de saturación, el cual debe ser mayor de 50%.

3. Las aguas de los sub-tipo 1A y 1B no deberán exceder, además, los siguientes límites:

Elementos o compuestos	Límites
Aceites minerales	0,3 mg/l
Aluminio	0,2 mg/l
Arsénico total	0,05 mg/l
Bario total	1,0 mg/l
Cadmio total	0,01 mg/l
Cianuro total	0,1 mg/l
Cloruros	600 mg/l
Cobre total	1,0 mg/l
Cromo Total	0,05 mg/l
Detergentes	1,0 mg/l
Dispersantes	1,0 mg/l
Dureza, expresada como CaCO ₃	500 mg/l
Extracto de carbono al cloroformo	0,15 mg/l
Fenoles	0,002 mg/l
Hierro total	1,0 mg/l
Manganeso total	0,1 mg/l
Mercurio total	0,01 mg/l
Nitratos (NO ₃)	10,0 mg/l
Nitritos (NO ₂)	0,05 mg/l
Plomo total	0,05 mg/l
Selenio	0,01 mg/l
Sodio	200 mg/l
Sólidos disueltos totales	1500 mg/l
Sulfatos	400 mg/l

Zinc	5,0 mg/l
------	----------

Biotocidas	
Organofosforados y Carbamatos	0,1 mg/l
Organoclorados	0,2 mg/l

Radiactividad	
Actividad α	máximo 0,1 Becquerelio por litro (Bq/l)
Actividad β	máximo 1,0 Becquerelio por litro (Bq/l)

4. Las aguas del Sub-Tipo 1C son aquellas en las cuales el pH debe estar comprendido entre 3,8 y 10,5.

5. Las aguas del Sub-Tipo 2A son aquellas cuyas características corresponden con los límites y rangos siguientes:

Parámetro	Límite o rango máximo
Organismos coliformes totales	promedio mensual menor a 1000 NMP por cada 100 ml
Organismos coliformes fecales	menor a 100 NMP por cada 100 ml.

6. Las aguas del Sub-Tipo 2B son aquellas cuyas características corresponden con los límites y rangos siguientes:

Parámetro	Límite o rango máximo
Organismos coliformes totales	promedio mensual menor a 5000 NMP por cada 100 ml.
Organismos coliformes fecales	menor a 1000 NMP por cada 100 ml.

7. Las aguas de los Sub-Tipo 2A y 2B no deberán exceder, además, los siguientes límites:

Elementos o compuestos	Límites
Aluminio	1,0 mg/l
Arsénico	0,05 mg/l
Bario	1,0 mg/l
Boro	0,75 mg/l
Cadmio	0,005 mg/l
Cianuro	0,2 mg/l
Cobre	0,20 mg/l
Cromo Total	0,05 mg/l
Hierro Total	1,0 mg/l
Litio	5,0 mg/l
Manganeso Total	0,5 mg/l
Mercurio	0,01 mg/l
Molibdeno	0,005 mg/l
Níquel	0,5 mg/l
Plata	0,05 mg/l
Plomo	0,05 mg/l
Selenio	0,01 mg/l
Sólidos disueltos totales	1500 mg/l
Sólidos flotante	Ausentes
Vanadio	10,0 mg/l
Zinc	5,0 mg/l

Biotocidas	
Organofosforados y carbamatos	0,1 mg/l
Organoclorados	0,2 mg/l

Radiactividad	
Actividad α	máximo 0,1 Becquerelio por litro (Bq/l)
Actividad β	máximo 1,0 Becquerelio por litro (Bq/l)

8. Las aguas del Tipo 3 son aquellas cuyas características corresponden con los límites y rangos siguientes:

Parámetro	Límite o rango máximo
Oxígeno disuelto (O.D)	mayor de 5,0 mg/l. (*)
pH	mínimo 6,5 y máximo 8,5.
Aceites minerales	0,3 mg/l
Detergentes no biodegradables	menor de 1 mg/l.
Detergentes biodegradables	menor de 0,2 mg/l.
Residuos de petróleo, sólidos sedimentables y flotantes	ausentes
Metales y otras sustancias tóxicas	no detectable (**)
Fenoles y sus derivados	0,002 mg/l

Bloccidas	
Organofosforados y Carbamatos	0,1 mg/l
Organoclorados	0,2 mg/l

Organismos coliformes totales (**)	a) promedio mensual menor a 70 NMP por cada 100 ml. b) el 10% de las muestras puede exceder de 200 NMP por cada 100 ml
------------------------------------	---

Radiactividad	
Actividad α	máximo 0,1 Becquerelio por litro (Bq/l).
Actividad β	máximo 1,0 Becquerelio por litro (Bq/l).

- * Este valor también se podrá expresar como porcentaje de saturación, el cual debe ser mayor de 60%.
- ** Las muestras deben ser representativas de la calidad del cuerpo de agua a ser aprovechado. De existir fuentes de contaminación las muestras deberán ser tomadas en las zonas afectadas. En ambos casos se mostrará bajo las condiciones hidrográficas más desfavorables, a juicio del Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables.
- *** Según los métodos aprobados por el Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables.

9. Las aguas del Sub-Tipo 4A son aquellas cuyas características corresponden con límites y rangos siguientes:

Parámetro	Límite o rango máximo
Organismos coliformes totales	a) menor a 1000 NMP por cada 100 ml en el 90% de una serie de muestras consecutivas. b) menor a 5000 NMP en el 10% restante.
Organismos coliformes fecales	a) menor a 200 NMP por cada 100 ml en el 90% de una serie de muestras consecutivas. b) menor a 400 NMP en el 10% restante.
Moluscos infectados con S. mansoni	Ausentes.

10. Las aguas del Sub-Tipo 4B son aquellas cuyas características corresponden con los límites y rangos siguientes:

Parámetro	Límite o rango máximo
Organismos coliformes totales	a) menor a 5000 NMP por cada 100 ml en el 80% de una serie de muestras consecutivas. b) menor a 10000 NMP en el 20% restante.
Organismos coliformes fecales	menor a 1000 NMP por cada 100 ml en la totalidad de las muestras.
Moluscos infectados con S. mansoni	Ausentes.

11. Las aguas del Tipo 4 deberán cumplir, además, con las siguientes condiciones:

Parámetro	Límite o rango máximo
Oxígeno disuelto (OD)	mayor de 5,0 mg/l (*)
pH	mínimo 6,5 y máximo 8,5.
Aceites minerales	0,3 mg/l.
Detergentes	menor de 1 mg/l.
Sólidos disueltos	desviación menor de 33% de la condición natural
Residuos de petróleo, sólidos sedimentables y flotantes	Ausentes
Metales y otras sustancias tóxicas	no detectable (**)
Fenoles y sus derivados	0,002 mg/l

Bloccidas	
Organofosforados y Carbamatos	0,1 mg/l
Organoclorados	0,2 mg/l

Radiactividad	
Actividad α	máximo 0,1 Becquerelio por litro (Bq/l).
Actividad β	máximo 1,0 Becquerelio por litro (Bq/l).

- * Este valor también se podrá expresar como porcentaje de saturación, el cual debe ser mayor de 60%.
- ** Según los métodos aprobados por el Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables.

12. Las aguas del tipo 5 son aquellas cuyas características corresponden a los límites y rangos siguientes:

Parámetro	Límite o rango máximo
Fenoles	menor de 0,002 mg/l.
Aceites y espumas	Ausente.
Sustancias que originen sedimentación de sólidos y formación de lodos	Ausente.

GACETA OFICIAL DE LA REPUBLICA DE VENEZUELA

13. Las aguas del Tipo 6 son aquellas cuyas características corresponden a los límites y rangos siguientes:

Parámetro	Límite o rango máximo
Oxígeno disuelto (OD)	mayor de 4 mg/l.
Sólidos flotantes y sedimentables o depósitos de lodo.	concentraciones que no interfieran la navegación o la generación de energía

14. Las aguas del Tipo 7 son aquellas cuyas características corresponden a los límites siguientes:

Parámetro	Límite o rango máximo
Oxígeno disuelto (OD)	mayor de 3 mg/l.

Artículo 5º: El Ejecutivo Nacional mediante Decreto establecerá la clasificación correspondiente a cada cuerpo de agua o sectores de éstos. En los respectivos Decretos podrán establecerse normas específicas sobre vertidos, de acuerdo con las especiales condiciones del cuerpo de agua objeto de la clasificación.

Parágrafo Único: El Ejecutivo Nacional podrá establecer un orden de prioridades para la clasificación de los cuerpos de agua, de acuerdo con la intensidad del grado de intervención o degradación de sus aguas. Los cuerpos de agua que no hayan sido objeto de clasificación se regirán por las disposiciones generales establecidas en este Decreto.

Artículo 6º: El Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables podrá diseñar planes maestros de control y manejo de la calidad de aguas específicas para cada cuenca hidrográfica en el territorio nacional, a los fines de mejorar la calidad de un determinado cuerpo de agua o de tramos de éstos.

Parágrafo Único: Los Planes deberán formularse con base a las variables siguientes:

- Relaciones causa - efecto entre fuentes contaminantes y problemas de calidad de aguas.
- Alternativas para el control de los efluentes existentes y futuros.
- Condiciones en que se permitirán los vertidos de efluentes, presentes y futuros, incluyendo los límites de descargas máximas permisibles para cada fuente contaminante.
- Normas complementarias que se estimen necesarias para el control y manejo de la calidad de las aguas.

CAPITULO III
Del control de los vertidos líquidos
SECCION I
De las actividades sujetas a control

Artículo 7º: Las actividades que se someterán a la aplicación de este Decreto, de acuerdo a la Clasificación Industrial Internacional Uniforme de las Naciones Unidas, son las siguientes:

División	Agrupación	Grupo	Título
11	111	1110	Producción agropecuaria (bovinos, equino, granjas avícolas, granjas piscícolas y cultivos agrícolas intensivos).
		1111	Explotación Porcina.
21	210	2100	Explotación de Minas de Carbón.
22	220	2200	Producción de Petróleo Crudo y Gas Natural.
23	230	2301	Extracción de mineral de hierro.
		2302	Extracción de minerales no ferrosos.
29	290	2901	Extracción de piedra, arcilla y arena.
		2902	Extracción de minerales para fabricación de abonos y elaboración de productos químicos.
		2903	Explotación de minas de sal.
		2909	Extracción de minerales.
31	311	3110	Fabricación de productos alimenticios, excepto bebidas.
		3111	Matanza de ganado y preparación y conservación de carne.
		3112	Fabricación de productos lácteos.
		3113	Envasado y conservación de frutas y legumbres.
		3114	Elaboración de conservas de pescado, crustáceos y otros productos marinos.
		3115	Fabricación de aceites y grasas, vegetales y animales.
		3118	Fábrica y refinería de azúcar.
		3121	Elaboración de productos alimenticios diversos, entre ellos: productos de molinería, pastas alimenticias y productos amiláceos.
		3122	Elaboración de alimentos preparados para animales.
	313	3131	Destilación, rectificación y mezcla de bebidas espirituosas.
		3132	Industrias vinícolas.
		3133	Fabricación de cerveza.
		3134	Industrias de bebidas no alcohólicas y agua gaseosa.
32	314	3140	Industria del tabaco.
	321	3211	Filado, tejido y acabado de textiles. Fabricación de fibras textiles naturales y sintéticas.
	323	3231	Curtidurías y talleres de acabado.
		3232	Industria de la preparación y teñido de pieles.
34	341	3411	Fabricación de pulpa de madera, papel y cartón.
		3419	Fabricación de artículos de pulpa, papel y cartón.
			Industria de la madera.
35	351	3511	Fabricación de sustancias químicas industriales básicas, excepto abonos.
		3512	Fabricación de abonos y plaguicidas.
		3513	Fabricación de resinas sintéticas, materias plásticas y fibras artificiales, excepto el vidrio.

GACETA OFICIAL DE LA REPUBLICA DE VENEZUELA

Nº 5.021 Extraordinaria

	352	3521	Fabricación de pinturas, barnices y lacas.
		3522	Fabricación de productos farmacéuticos y medicamentos.
		3523	Fabricación de jabones y preparación de productos de limpieza, perfumes, cosméticos y otros productos de tocador.
		3529	Fabricación de productos químicos no especificados y transformación de materiales y plásticos.
	353	3500	Refinación de petróleo.
	354	3540	Fabricación de productos diversos derivados del petróleo y del carbón.
		3559	Fabricación de productos de caucho no especificados.
36		3620	Fabricación de vidrio y productos del vidrio.
	369	3692	Fabricación de cemento, cal y yeso.
37	371	3710	Industrias básicas de hierro y acero.
	372	3720	Industrias básicas de metales no ferrosos.
38	381	3819	Fabricación de productos metálicos no especificados, exceptuando maquinaria y equipos.
	384	3841	Construcciones navales y reparaciones de naves.
		3843	Fabricación de vehículos (automóviles).
41	410	4101	Generación y transmisión de energía eléctrica, industria termoelectrónica.
63	632	6320	Hoteles.
71	711	7113	Transporte por oleoductos o gasoductos.
	712	7123	Servicios relacionados con el transporte por agua (puertos).
	719	7192	Depósito y almacenamiento de hidrocarburos y sus derivados.
92	920	9200	Servicios de saneamiento y similares.
94	949	9490	Servicios de diversión y esparcimiento (urbanizaciones y clubes).
	952	9520	Establecimientos de teñido y prelavado.
	959	9592	Laboratorios fotográficos, incluida la fotografía comercial.

Artículo 8º: Quedan también sujetas a las disposiciones contenidas en este Decreto las actividades que generen vertidos líquidos no incluidas en la lista del artículo anterior, que se señalan a continuación:

- Actividades cuyos vertidos contengan elementos tóxicos o nocivos indicados en el artículo 9, grupo I.
- Actividades cuyos vertidos superen una Población Equivalente (PE) de 1000 PE en términos de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_{5,20}), con sólidos suspendidos por encima de 90 g/hab/día o DBO_{5,20} mayor

de 54 g/hab/día, o que afecten desde el punto de vista sanitario áreas recreacionales o cuerpos de agua.

c) Las aguas servidas que en su conjunto, en cada ciudad o población, tengan descargas que excedan el límite de 1000 PE, en términos de DBO_{5,20} o con una DBO_{5,20} mayor de 54 g/hab/día.

SECCION II

De la clasificación de los constituyentes en los vertidos líquidos

Artículo 9º: Los constituyentes de los vertidos líquidos se agrupan en dos categorías:

I.- GRUPO I: Sustancias para las cuales existe evidencia teórica o práctica de su efecto tóxico, agudo o crónico:

- Compuestos organohalogenados y sustancias que puedan dar origen a compuestos de este tipo en el medio acuático.
- Compuestos organofosforados.
- Sustancias cancerígenas.
- Mercurio y compuestos de mercurio.
- Cadmio y compuestos de cadmio.
- Aceites minerales persistentes e hidrocarburos derivados del petróleo, de lenta descomposición.
- Metaloideos, metales y sus compuestos de la siguiente lista: Aluminio, Antimonio, Arsénico, Bario, Boro, Cobalto, Cobre, Cromo, Estaño, Molibdeno, Níquel, Plata, Plomo, Selenio, Talio, Telurio, Titanio, Uranio, Vanadio y Zinc.
- Biocidas y sus derivados.
- Compuestos organosilícicos tóxicos o persistentes.
- Cianuros y fluoruros.
- Sustancias radiactivas.
- Sustancias sintéticas persistentes que puedan flotar, permanecer suspendidas o sedimentar perjudicando cualquier uso de las aguas.

II.- GRUPO II: Sustancias o parámetros que aún cuando no se conozca de su efecto tóxico, agudo o crónico, generan condiciones en el cuerpo receptor que afectan la biota o perjudican cualquier uso potencial de sus aguas:

- Aceites naturales e hidrocarburos degradables o poco persistentes.
- Materia orgánica carbonácea expresada en términos de demanda bioquímica de oxígeno (DBO_{5,20}) y demanda química de oxígeno (DQO).
- Compuestos inorgánicos del fósforo y fósforo elemental.
- Compuestos orgánicos no tóxicos del fósforo.
- Compuestos orgánicos e inorgánicos del nitrógeno.
- Cloruros.
- Detergentes.
- Dispersantes.
- Sólidos suspendidos totales que no contengan elementos tóxicos.
- Color.
- Temperatura.
- pH.
- Parámetros biológicos.

Parágrafo Primero: Los límites de descarga del primer grupo deberán cumplirse, sin excepción, para todas las descargas o

EXTRAORDINARIO

GAZETA OFICIAL DE LA REPUBLICA DE VENEZUELA

cuerpos de agua, medio marino-costero y submarino, redes cloacales y para disposición directa sobre el suelo. Asimismo, deberán cumplirse para la infiltración en el subsuelo, salvo en los casos expresamente previstos en esta Norma. El Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables determinará los límites para sustancias que no los tengan fijados, en función de los estudios que presente el administrado.

Parágrafo Segundo: Los límites de descarga del segundo grupo podrán ajustarse a las características actuales del receptor, sujetas a las restricciones que imponga la capacidad de asimilación de éste, aplicando como criterio general que las descargas no alteren la calidad del mismo. En los casos de cuerpos de agua sujetos a una clasificación la calidad de las aguas estará definida por los parámetros que correspondan según el uso a que hayan sido destinadas. El control de estos parámetros se efectuará en base a límites de cargas máximas en kg/d o en kg de constituyente/unidades de producción (expresadas en la unidad que aplique a cada caso particular).

SECCION III

De las descargas a cuerpos de agua

Artículo 10: A los efectos de este Decreto se establecen los siguientes rangos y límites máximos de calidad de vertidos líquidos que sean o vayan a ser descargados, en forma directa o indirecta, a ríos, estuarios, lagos y embalses:

Parámetros Físico-Químicos	Límites máximos o rangos
Aceites minerales e hidrocarburos	20 mg/l
Aceites y grasas vegetales y animales.	20 mg/l
Alkil Mercurio	No detectable (*)
Aldehidos	2,0 mg/l
Aluminio total	5,0 mg/l
Arsénico total	0,5 mg/l
Bario total.	5,0 mg/l
Boro	5,0 mg/l
Cadmio total	0,2 mg/l
Cianuro total	0,2 mg/l
Cloruros	1000 mg/l
Cobalto total	0,5 mg/l
Cobre total	1,0 mg/l
Color real	500 Unidades de Pt-Co.
Cromo Total	2,0 mg/l
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO _{5,20})	40 mg/l
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	150 mg/l
Detergentes	2,0 mg/l
Dispersantes	2,0 mg/l
Espuma	Ausente
Estañ	5,0 mg/l
Fenoles	0,5 mg/l
Fluoruros	5,0 mg/l

Fósforo total (expresado como fósforo)	10 mg/l
Hierro total.	10 mg/l
Manganeso total	2,0 mg/l
Mercurio total	0,01 mg/l
Nitrógeno total (expresado como nitrógeno)	10 mg/l
Nitritos + Nitratos (expresado como nitrógeno)	10 mg/l
pH	6-9
Plata total	0,1 mg/l
Plomo total	0,5 mg/l
Selenio	0,05 mg/l
Sólidos flotantes	Ausente
Sólidos suspendidos	80 mg/l
Sólidos sedimentables	10 mg/l
Sulfatos	1000 mg/l
Sulfitos	2,0 mg/l
Sulfuros	0,5 mg/l
Zinc	5,0 mg/l

Hlicidas	
Organo fosforados y Carbamatos	0,25 mg/l
Organo clorados	0,05 mg/l

* Según los métodos aprobados por el Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables.

Radioactividad	
Actividad α	máximo 0,1 Bq/l.
Actividad β	máximo 1,0 Bq/l.

Parámetros Biológicos

Número más probable de organismos coliformes totales no mayor de 1.000 por cada 100 ml, en el 90% de una serie de muestras consecutivas y en ningún caso será superior a 5.000 por cada 100 ml.

Parágrafo Primero: En ríos la variación de la temperatura media de una sección fluvial en la zona de mezcla, comparada con otra aguas arriba de la descarga del vertido líquido, no superará los 3°C. En lagos y embalses la diferencia de temperatura del vertido con respecto al cuerpo de agua receptor no superará los 3°C.

Artículo 11: El Ejecutivo Nacional mediante Decreto podrá establecer límites diferentes para los vertidos a determinados cuerpos de agua, en función de sus características específicas. Igualmente podrá fijar el caudal de diseño de control para cada curso de agua receptor y condiciones especiales para determinadas épocas del año, conforme a la variación de las condiciones de caudal por cada período estacional, y límites de efluentes para determinados sectores industriales en los parámetros que les son relevantes, sujetos a las restricciones adicionales que imponga la capacidad de asimilación del cuerpo de agua receptor.

SECCION IV

De las descargas al medio marino-costero

Artículo 12: Las descargas al medio marino-costero sólo podrán efectuarse en zonas donde se produzca mezcla rápida del vertido con el cuerpo receptor y cumplirán con los rangos y límites máximos establecidos en la siguiente lista:

Parámetros Físico-Químicos	Límites máximos o rangos
Aceites minerales e hidrocarburos	20 mg/l
Aceites y grasas vegetales y animales	20 mg/l
Alkil Mercurio	No detectable (*)
Aluminio total	5,0 mg/l
Arsénico total	0,5 mg/l
Bario total	5,0 mg/l
Cadmio total	0,2 mg/l
Cianuro total	0,2 mg/l
Cobalto total	0,5 mg/l
Cobre total	1,0 mg/l
Color	500 Unidades de P/Co

Cromo total	2,0 mg/l
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO _{5,20})	60 mg/l
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	350 mg/l
Detergentes	2,0 mg/l
Dispersantes	2,0 mg/l
Espuma	Ausente
Fenoles	0,5 mg/l
Fluoruros	5,0 mg/l
Fósforo total (expresado como fósforo)	10 mg/l
Mercurio total	0,01 mg/l
Níquel total	2,0 mg/l
Nitrógeno total (expresado como nitrógeno)	40 mg/l
pH	6 - 9
Plata total	0,1 mg/l
Plomo total	0,5 mg/l
Selenio	0,2 mg/l
Sólidos flotantes	Ausentes
Sulfuros	2,0 mg/l
Zinc	10 mg/l

*Según los métodos aprobados por el Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables.

Biocidas	
Organo fosforados y Carbamatos	0,25 mg/l
Organo clorados	0,05 mg/l

Radioactividad	
Actividad α	máximo 0,1 Bq/l
Actividad β	máximo 1,0 Bq/l

Parámetros Biológicos

Número más probable de organismos coliformes totales no mayor de 1.000 por cada 100ml, en el 90% de una serie de muestras consecutivas y en ningún caso será superior a 5.000 por cada 100 ml.

Parágrafo Único: Se prohíbe la descarga al medio marino-costero de efluentes líquidos con temperatura diferente a la del cuerpo receptor. El Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables definirá, previa justificación y conforme a las evaluaciones de las propuestas y de los estudios técnicos que presenten los administrados, las zonas de mezcla térmica en las cuales se podrá permitir la descarga de efluentes con temperatura

diferente a la del cuerpo receptor. La variación de temperatura media del cuerpo marino-costero en la zona de mezcla, comparada con la temperatura media del cuerpo receptor no debe ser mayor de 3°C.

Artículo 13: Quienes realicen operaciones de explotación o exploración petrolera en la Plataforma Continental y la Zona Económica Exclusiva, dispondrán de los sistemas necesarios para evitar la descarga de hidrocarburos o la mezcla de ellos, al medio marino.

Artículo 14: Las descargas submarinas se harán a una profundidad y distancia tal que se logre una rápida difusión inicial y una satisfactoria dispersión y asimilación por el medio receptor y se minimice el retorno de los contaminantes a la línea de la costa. El Ministerio del Ambiente y de los Recursos Renovables establecerá en la autorización correspondiente conforme al artículo 21 de la Ley Orgánica del Ambiente, las condiciones particulares para las descargas submarinas. A tales efectos los interesados presentarán los siguientes recaudos:

1. Descripción de las características de la tubería y efluentes a descargar;
2. Estudios sobre la calidad físico-química y bacteriológica de agua en el área de influencia de la descarga.
3. Estudio batimétrico y de corrientes submarinas y superficiales en el sitio de la descarga.
4. Rasgos de la línea de costa (configuración y morfología).
5. Características hidrográficas.
6. Geología de la zona.
7. Difusión horizontal y vertical estimada y posible estratificación del campo de aguas servidas.

SECCION V

De la descarga a redes cloacales

Artículo 15: Los parámetros de calidad de los vertidos líquido que sean o vayan a ser descargados a redes cloacales no deberá ser mayores de los rangos y límites permisibles establecidos en la siguiente lista:

Parámetros Físico-Químicos	Límites máximos o rangos
Aceites minerales e hidrocarburos	20 mg/l
Aceites y grasas vegetales y animales	150 mg/l
Alkil Mercurio	No detectable (*)
Aluminio total	5,0 mg/l
Arsénico total	0,5 mg/l
Bario total	5,0 mg/l
Cadmio total	0,2 mg/l
Cianuro total	0,2 mg/l
Cobalto total	0,5 mg/l
Cobre total	1,0 mg/l
Cromo total	2,0 mg/l
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO _{5,20})	350 mg/l
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	900 mg/l
Detergentes	2,0 mg/l
Dispersantes	2,0 mg/l
Fenoles	0,5 mg/l