



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**EVALUACIÓN DEL PODER HIPOGLICEMIANTE DE ZEOLITAS
TIPO CANCRINITA INTERCAMBIADA CON IONES
HIERRO (II), CALCIO (II) Y MAGNESIO (II)**

Tutor Académico.: Prof. Carlos F. Linares
Co-Tutor Académico.: Prof. Freddy Ocanto

Autor: Br. Cisneros, Vanessa

Valencia, Febrero de 2007



**EVALUACIÓN DEL PODER HIPOGLICEMIANTE DE ZEOLITAS
TIPO CANCRINITA INTERCAMBIADA CON IONES
HIERRO (II), CALCIO (II) Y MAGNESIO (II)**

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

Tutor Académico.: Prof. Carlos F. Linares
Co-Tutor Académico.: Prof. Freddy Ocanto

Autor: Br. CISNEROS, Vanessa

Valencia, Febrero de 2007



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



CONSTANCIA DE APROBACIÓN

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado para estudiar el Trabajo Especial de Grado **EVALUACIÓN DEL PODER HIPOGLICEMIANTE DE ZEOLITAS TIPO CANCRINITA INTERCAMBIADA CON IONES HIERRO (II), CALCIO (II) Y MAGNESIO (II)**, realizado por la bachiller Cisneros S. Vanessa A., C.I. 16.401.784, 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. Carlos Linares
Presidente



Prof. Olga Martínez
Jurado



Prof. Vanessa Altomare
Jurado

Valencia, Febrero de 2007

DEDICATORIA

A mi Dios, quien me guió para llegar hasta donde estoy.

A mis padres, porque con la ayuda de Dios me guiaron, y sin Uds. no hubiese logrado ser quien soy hoy, los amo.

A ti Hermano, porque se que soy tu ejemplo a seguir. Te adoro

A ti abuela Clara, porque se la inmensa felicidad que te produce que sea yo, la primera de tus nietas que alcanza tu gran sueño.

Vanessa.

AGRADECIMIENTOS

A ti mi Dios, por darme fuerzas cuando más lo necesité.

A Uds. papá y mamá, por todos sus esfuerzos para traerme hasta aquí.

A mis amigas, Maria y Mafer, porque son ustedes con quienes más compartí y aprendí a quererlas, y además porque siempre estuvieron allí para contestar todas mis preguntas mientras hacia mi trabajo especial.

A UD Prof. Linares por darme la oportunidad de trabajar a su lado y brindarme una pequeña, pero importante parte de su gran conocimiento.

A UD Prof. Ocanto, porque además de brindarme sus conocimientos, me brindó también paciencia.

A los técnicos de laboratorio: Víctor y Lesbia por su ayuda brindada.

Al CDCH por su colaboración monetaria y apoyar la investigación en nuestro país

Vanessa.

SUMARIO

En este trabajo especial el objetivo general fue evaluar el poder hipoglicemiante de zeolitas tipo cancrinita intercambiada con iones hierro (II), calcio (II) y magnesio (II), y los objetivos específicos planteados para dar cumplimiento a éste fueron: sintetizar la zeolita cancrinita sódica-nitrada a partir de la zeolita X, intercambiarla con los iones antes mencionados, caracterizar estos sólidos y determinar la influencia, en el proceso de adsorción de glucosa, de la masa y de los cationes intercambiados, así como determinar la influencia del tiempo en el proceso.

Para llevar a cabo esta investigación el procedimiento seguido consistió inicialmente en la impregnación de una zeolita X con un gel de reacción y sintetizar así la zeolita cancrinita sódica-nitrada, sometiendo ésta a su análisis por diferentes técnicas tales como: difracción de rayos X y espectroscopía de infrarrojo para garantizar que la estructura obtenida era la deseada. Posteriormente, mediante intercambio hidrotérmico, se intercambiaron los cationes sodio de la cancrinita por cationes calcio, hierro y magnesio. Estos sólidos fueron igualmente caracterizados, mediante las técnicas de análisis químico y área superficial específica a fin de corroborar que las propiedades físicas y químicas eran las requeridas y que el intercambio había sido efectivo. Para evaluar la adsorción de glucosa por parte de los sólidos obtenidos se realizaron dos ensayos, un primer ensayo para determinar la influencia de la masa y del catión intercambiado, en el cual se establecieron cantidades de masa de 50, 100, 200 y 500 mg de todos los sólidos en estudio, y un segundo ensayo para determinar la influencia del tiempo de contacto en el proceso de adsorción. Para ello se estableció una cantidad única, 100 mg, y tiempos de contacto de 15, 30, 45, 60 y 120 min. En ambos ensayos la determinación de glucosa se hizo mediante una reacción enzimática que produce un complejo coloreado y que se cuantifica por espectrofotometría de UV-Visible.

Al culminar los ensayos se obtuvo como conclusiones más relevantes que el porcentaje de adsorción de glucosa aumentó al aumentar la masa de las zeolitas. 200 mg de los sólidos fueron suficientes para alcanzar los máximos de adsorción de glucosa. La zeolita intercambiada con Fe (II) presentó mayor adsorción de glucosa respecto a los otros sólidos estableciéndose el siguiente orden: $Fe \gg Mg > Ca \approx Na$. Por otra parte, el porcentaje de adsorción de glucosa aumentó con el tiempo de contacto durante los primeros 60 minutos del ensayo, disminuyendo la adsorción a partir de ese tiempo. Con base en los resultados obtenidos se puede afirmar que estas zeolitas podrían representar una alternativa importante como medicamento novel en la lucha contra la hiperglicemia.

ÍNDICE GENERAL

	Página
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	
1.1 Descripción del problema.....	2
1.2 Formulación del problema.....	4
1.2.1 Situación actual.....	4
1.2.2 Situación deseada.....	4
1.3 Objetivos.....	5
1.3.1 Objetivo general.....	5
1.3.2 Objetivos específicos.....	5
1.4 Justificación.....	5
1.5 Limitaciones.....	6
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO REFERENCIAL	
2.1 Antecedentes.....	7
2.2 Fundamentos teóricos.....	10
2.2.1 Zeolitas.....	10
2.2.2 Estructuras de las zeolitas.....	12
2.2.3 Tipos de zeolitas.....	14
2.2.4 Aplicaciones industriales de las zeolitas.....	17
2.2.5 Factores que influyen en la síntesis de zeolitas.....	18
2.2.6 Intercambio iónico de las zeolitas.....	20
2.2.7 Zeolitas tipo cancrinitas.....	21
2.2.8 Síntesis de zeolitas cancrinitas.....	26
CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO	
Diseño de la investigación	30
3.1 Síntesis de la zeolita cancrinita sódica-nitrada a partir de la zeolita X.....	31
3.1.1 Identificación de experiencias anteriores en la síntesis de zeolitas cancrinita.....	31
3.1.2 Planificación del experimento.....	31
3.1.3 Ejecución del experimento.....	32

	Página
3.1.4 Tratamiento de los productos: filtrado, lavado y secado.....	32
3.1.5 Caracterización del producto sintetizado.....	32
Difracción de rayos X.....	33
Espectroscopía de infrarrojo.....	34
3.2 Intercambio de la zeolita cancrinita con iones hierro (II), calcio (II) y magnesio (II).....	35
3.2.1 Planificación del experimento.....	35
3.2.2 Ejecución del experimento	36
3.2.3 Caracterización de los sólidos obtenidos en el intercambio iónico.....	36
Análisis químico.....	37
Análisis de área superficial.....	37
3.4 Determinación de la influencia en el proceso de adsorción de la masa y de los cationes intercambiados.....	38
3.4.1 Identificación de experiencias anteriores en el análisis de la influencia de la masa y de los cationes intercambiados en el proceso de adsorción de glucosa.....	38
3.4.2 Ejecución del experimento.....	39
3.4.3 Determinación de glucosa.....	39
Fundamento del método.....	39
Reactivos.....	40
Técnica de análisis.....	40
Cálculo del porcentaje de adsorción de glucosa.....	40
3.5 Determinación de la influencia del tiempo en el proceso de adsorción de glucosa.	41
3.5.1 Planificación del experimento.....	41
3.5.2 Ejecución del experimento.....	41
CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS	
4.1 Síntesis y caracterización de la zeolita cancrinita sódica-nitrada.....	42
Difracción de rayos X (DRX).....	42

	Página
Espectroscopía de infrarrojo (IR).....	44
4.2 Intercambio iónico de la zeolita y caracterización de los sólidos	
Intercambiados.....	45
Análisis químico.....	46
Área superficial.....	47
4.3 Influencia de la masa y tipo de cation en el proceso de adsorción de glucosa	48
4.4 Influencia del tiempo en el proceso de adsorción de glucosa.....	50
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
Conclusiones.....	52
Recomendaciones.....	53
ANEXOS	
Anexo A: Tablas de datos y resultados.....	55
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO REFERENCIAL	
Tabla 2.1 Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de poros.....	15
Tabla 2.2 Clasificación de las zeolitas según el contenido de silicio.....	16
Tabla 2.3 Aplicaciones industriales de las zeolitas.....	17
CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO	
Tabla 3.1 Reactivos necesarios en la síntesis de la zeolita cancrinita sódica-nitrada.....	31
Tabla 3.2 Reactivos necesarios en el intercambio iónico de la zeolita cancrinita sódica-nitrada.....	35
CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS	
Tabla 4.1 Ángulos de difracción característicos de la zeolita tipo cancrinita.....	42
Tabla 4.2 Bandas IR características de la zeolita cancrinita.....	44
Tabla 4.3 Análisis químico y relación Si/Al de los elementos que conforman los sólidos en estudio.....	47
Tabla 4.4 Área superficial específica de los sólidos en estudio.....	48
ANEXOS	
Tabla A.1 Absorbancia y porcentaje de adsorción de glucosa utilizando diferentes cantidades de la zeolita cancrinita sódica.....	55
Tabla A.2 Absorbancia y porcentaje de adsorción de glucosa utilizando diferentes cantidades de la zeolita cancrinita intercambiada con magnesio.....	55
Tabla A.3 Absorbancia y porcentaje de adsorción de glucosa utilizando diferentes cantidades de la zeolita cancrinita intercambiada con calcio.....	56
Tabla A.4 Absorbancia y porcentaje de adsorción de glucosa utilizando diferentes cantidades de la zeolita cancrinita intercambiada con hierro.....	56

	Página
Tabla A.5 Absorbancia y porcentaje de adsorción de glucosa de la zeolita cancrinita sódica variando el tiempo de contacto.....	57
Tabla A.6 Absorbancia y porcentaje de adsorción de glucosa de la zeolita cancrinita intercambiada con magnesio variando el tiempo de contacto.....	57
Tabla A.7 Absorbancia y porcentaje de adsorción de glucosa de la zeolita cancrinita intercambiada con calcio variando el tiempo de contacto.....	58
Tabla A.8 Absorbancia y porcentaje de adsorción de glucosa de la zeolita cancrinita intercambiada con hierro variando el tiempo de contacto.....	58

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO REFERENCIAL	
Figura 2.1 Unidades de construcción secundaria (USC) de las zeolitas.....	13
Figura 2.2 Algunos poliedros presentes en estructuras zeolíticas.....	14
Figura 2.3 Caja ϵ de la cancrinita.....	22
Figura 2.4 Secuencia AB-AB de la cancrinita.....	22
Figura 2.5 Estructura de armazón de la cancrinita.....	22
Figura 2.6 Disposición de los átomos de sodio en la estructura de la cancrinita	23
Figura 2.7 Sitios donde se encuentran ubicados lo átomos de Na, Al, Si y O.....	24
Figura 2.8 Sitios en la estructura de la cancrinita de iones carbonatos.....	25
CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS	
Figura 4.1 Difractograma de la zeolita cancrinita sódica-nitrada.....	43
Figura 4.2 Difractograma de la zeolita X.....	43
Figura 4.3 Espectro IR de la zeolita cancrinita sódica-nitrada.....	44
Figura 4.4 Espectro IR de la zeolita X.....	45
Figura 4.5 Influencia de la masa de sólidos en la adsorción de glucosa.....	49
Figura 4.6 Influencia del tiempo de contacto en la adsorción de glucosa.....	51

INTRODUCCIÓN

El trabajo de investigación que a continuación se presenta tiene como objetivo general evaluar el poder hipoglicemiante de zeolitas tipo cancrinita intercambiada con iones hierro (II), calcio (II) y magnesio (II), los objetivos específicos planteados para dar cumplimiento a éste son: sintetizar la zeolita cancrinita sódica-nitrada a partir de la zeolita X, intercambiarla con los iones antes mencionados, caracterizar estos sólidos y determinar la influencia, en el proceso de adsorción de glucosa, de la masa y de los cationes intercambiados, así como determinar la influencia del tiempo en el proceso.

La diabetes mellitus es una enfermedad producida por una alteración del metabolismo de los carbohidratos en la que aparece una cantidad excesiva de azúcar, (glucosa), en la sangre y afecta millones de personas en el mundo, actualmente existen en el mercado farmacéutico infinidad de fármacos para controlar esta enfermedad y disminuir los niveles de glucosa en sangre, pero, en su mayoría éstos presentan un elevado costo y producen efectos secundarios en el paciente.

Es por estas razones que los fines de esta investigación persiguen la evaluación de un compuesto, que pueda emplearse como fármaco, y que resulte más económico y menos perjudicial al organismo. En este orden de ideas, este estudio se basa en la capacidad de intercambio iónico y adsorción selectiva que presentan las zeolitas tipo cancrinitas, con el propósito de evaluar su capacidad adsorptiva de glucosa y establecer las condiciones que favorezcan el proceso de adsorción.

El orden de presentación del trabajo es el siguiente: Capítulo I, donde se describe el planteamiento del problema, Capítulo II, constituye el marco teórico referencial que sustenta la investigación, Capítulo III, en donde se detalla la metodología empleada, Capítulo IV, donde se presenta el análisis de los resultados obtenidos, finalmente, conclusiones y recomendaciones.



CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En este capítulo se dará a conocer el problema en estudio, especificándose su propósito, la situación actual y deseada, así como el objetivo general y 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 diabetes mellitus es una enfermedad producida por una alteración del metabolismo de los carbohidratos en la que aparece una cantidad excesiva de azúcar en la sangre y a veces en la orina. Afecta a unos 150 millones de personas en todo el mundo. Es una enfermedad multiorgánica ya que puede afectar casi todos los órganos y en especial los ojos, los riñones, el corazón y las extremidades. También puede producir alteraciones en el embarazo. El tratamiento adecuado permite disminuir el número de complicaciones. Se distinguen dos formas de diabetes mellitus. La tipo 1, o diabetes mellitus insulino-dependiente (DMID), denominada también diabetes juvenil, afecta a niños y adolescentes, y se cree producida por un mecanismo autoinmune. Constituye de un 10 a un 15% de los casos y es de evolución rápida. La tipo 2, o diabetes mellitus no-insulino-dependiente (DMNID), o diabetes del adulto, suele aparecer en personas mayores de 40 años y es de evolución lenta. Muchas veces no produce síntomas y el diagnóstico se realiza por la elevación de los niveles de glucosa en un análisis de sangre u orina. ^[1]

Más que una entidad única, la diabetes es un grupo de procesos con causas múltiples. El páncreas humano segrega una hormona denominada insulina que facilita la entrada de la glucosa a las células de todos los tejidos del organismo, como fuente de energía. En un diabético, hay un déficit en la cantidad de insulina que produce el páncreas, o una alteración de los receptores de insulina de las células, dificultando el paso de glucosa. De este modo aumenta la concentración de glucosa en la sangre y



ésta se excreta en la orina. En los diabéticos tipo 1, hay disminución o una ausencia de la producción de insulina por el páncreas. En los diabéticos tipo 2, la producción de insulina es normal o incluso alta, pero las células del organismo son resistentes a la acción de la insulina; hacen falta concentraciones superiores para conseguir el mismo efecto. En las dos formas de diabetes, la presencia de niveles de azúcar elevados en la sangre durante muchos años es responsable de afecciones en el riñón, alteraciones de la vista producidas por la ruptura de pequeños vasos en el interior de los ojos, alteraciones circulatorias en las extremidades que pueden producir pérdida de sensibilidad y, en ocasiones, necrosis (que puede precisar amputación de la extremidad), y alteraciones sensitivas por lesiones del sistema nervioso. ^[1]

Los fármacos orales dirigidos a disminuir los niveles de glucosa en sangre (HIPOGLICEMIANTES) son medicamentos de utilidad sólo para tratar la diabetes tipo 2. Realmente el mejor hipoglicemiante que se conoce es el binomio dieta-ejercicio, de modo que el lugar de los fármacos debe ser siempre secundario. Solo aquellos pacientes que no respondan adecuadamente a un régimen dietético y de actividad física deberán ser tratados con estos fármacos. Existen 4 grandes grupos de fármacos orales, sulfonilureas, meglitinidas, inhibidores de las alfa-glucosidasas y biguanidas. Las sulfonilureas y las meglitinidas son realmente hipoglicemiantes, mientras que las biguanidas y los inhibidores de las alfa-glucosidasas son antihiperlipemiantes, necesitando todos de la presencia de insulina para poder ejercer su acción. Para su correcto manejo es preciso tener presente sus características farmacocinéticas, vías de eliminación, potenciación de sus efectos por otros medicamentos, efectos secundarios y toxicidad. ^[2]

Sin embargo, la principal desventaja que presenta la administración de estos fármacos son los efectos secundarios en el organismo, principalmente intolerancia gastrointestinal y acidosis láctica ^[2]. Debido a esto surge la necesidad de estudiar la síntesis de nuevos compuestos que sean efectivos como fármacos y que presenten efectos secundarios mínimos en el organismo. Teniendo en cuenta esta situación se plantea la investigación del efecto hipoglicemiante de las zeolitas tipo cancrinita, con



base a estudios anteriores de la capacidad de intercambio iónico y de adsorción selectiva que presentan estos compuestos, su bajo costo y nula toxicidad para el organismo, razones que hacen de estos sólidos excelentes candidatos para suplantar los fármacos existentes.

1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

Actualmente, existen en el mercado farmacéutico diversos medicamentos para el tratamiento de la diabetes mellitus tipo 2. Sin embargo, estos medicamentos pueden producir efectos secundarios en el organismo y solo deben ser aplicados a pacientes bajo ciertos perfiles.

Tomando en cuenta esta situación y con base en estudios realizados por otros autores, se propone la evaluación de un compuesto zeolítico como agente hipoglicemiante con el objeto de ofrecer una alternativa menos perjudicial al organismo y posiblemente más económica en el tratamiento de la diabetes mellitus.

1.2.1 Situación actual

La administración de fármacos a pacientes con diabetes mellitus origina diversos efectos secundarios en el organismo, lo cual representa una seria desventaja en su aplicación, además del elevado costo que en su mayoría estos presentan.

De continuar esta situación, la calidad de vida de los pacientes irá disminuyendo debido a estos efectos secundarios en el organismo, sin contar el hecho del impacto en la economía del paciente que supone el precio de los fármacos existentes.

1.2.2 Situación deseada

Se requiere de un estudio que permita comprobar la acción hipoglicemiante de las zeolitas tipo cancrinita, evaluando su capacidad de adsorción de glucosa.



El alcance de la investigación se limita a pruebas in vitro, las cuales determinarán la capacidad de adsorción de glucosa en soluciones cercanas al estado fisiológico.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo General

Evaluar el poder hipoglicemiante de zeolitas tipo cancrinita intercambiada con iones hierro (II), calcio (II) y magnesio (II), con la finalidad de conocer su aplicación como fármaco en el tratamiento de diabetes mellitus tipo 2.

1.3.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar la zeolita cancrinita sódica-nitrada a partir de la zeolita X, a fin de intercambiar los iones sodio de su estructura con otros cationes, como hierro (II), calcio (II) y magnesio (II).
2. Intercambiar la zeolita cancrinita con iones hierro (II), calcio (II) y magnesio (II), con la finalidad de obtener los fármacos hipoglicemiantes.
3. Caracterizar los sólidos obtenidos en el intercambio iónico y con ello corroborar que las propiedades físicas y químicas son las deseadas.
4. Determinar la influencia en el proceso, de adsorción, de la masa y de los cationes intercambiados, con el propósito de establecer una cantidad que aumente la adsorción de glucosa.
5. Determinar la influencia del tiempo en el proceso, con la finalidad de conocer el tiempo requerido para alcanzar mayor adsorción de glucosa.

1.4 JUSTIFICACIÓN

Esta investigación presenta gran relevancia social pues se podría desarrollar un nuevo fármaco que debido a su facilidad de obtención tendría un precio muy competitivo en el mercado, con lo cual se estaría beneficiando a múltiples personas de escasos recursos. Además, se estaría favoreciendo el desarrollo endógeno del país pues contribuiría a la independencia de las importaciones, ya que actualmente la mayoría de los medicamentos existentes son fabricados en el extranjero.



En cuanto a la conveniencia, la aplicación de zeolitas cancrinita como medicamento en el tratamiento de la diabetes mellitus tipo 2 podría disminuir los costos de fabricación de nuevos fármacos y por tanto los precios de venta al público. Adicionalmente podría también disminuir significativamente los efectos secundarios producidos por los fármacos existentes en la actualidad, aumentando así la calidad de vida del paciente. Se debe mencionar que durante el desarrollo de esta investigación se podrán reforzar conocimientos adquiridos a lo largo de la carrera universitaria, específicamente en el área de química tecnológica.

Entre las implicaciones prácticas se tiene que de confirmarse un efecto hipoglicemiente por parte de los sólidos en estudio, esta investigación servirá como punto de arranque en la experimentación en vivo con estos compuestos.

Desde el punto de vista teórico es sumamente importante para la Universidad de Carabobo, ya que permitirá ampliar conocimientos tanto en la síntesis como en la aplicación de zeolitas, área que puede resultar de gran interés para futuras investigaciones.

1.5 LIMITACIONES

El principal factor limitante en esta investigación es el tiempo establecido para su culminación, el cual pudiera prolongarse debido a la disponibilidad de las instalaciones y equipos necesarios para llevar a cabo la síntesis y caracterización del producto deseado, además de posibles dificultades en la obtención de materiales y reactivos para la ejecución de los experimentos. Adicionalmente, debe tenerse en cuenta que el tiempo requerido podría extenderse si los resultados obtenidos después de la ejecución de los experimentos no son los esperados, conllevando esto a repetir análisis y posiblemente al ajuste de condiciones en los experimentos.



Una última limitación sería el factor económico, requerido para realizar análisis en otros centros de investigación (UCV, IVIC), ya que de no contar con éste, resultaría afectado el cumplimiento de algunos objetivos.



CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

En el presente capítulo se resumen algunos trabajos de investigación que sirven de apoyo para la realización de este estudio, además se describen los aspectos teóricos relacionados con las zeolitas, tipos de zeolitas, síntesis y aplicaciones.

2.1 ANTECEDENTES

A continuación se presentan diversos trabajos que poseen fines semejantes a los perseguidos en esta investigación, los cuales servirán de soporte en el desarrollo de la misma.

Colmenares ^[3] realizó una investigación cuyo objetivo general fue emplear zeolitas tipo cancrinita intercambiada con cationes metálicos tales como sodio, potasio y calcio para ser utilizadas contra la hipercolesterolemia.

Como principal conclusión se obtuvo que la masa para la cual se efectúa la máxima adsorción fue 500 mg y a los 120 minutos de contacto ocurre la adsorción de la mayor parte de los tres componentes estudiados que están presente en la bilis.

Entre las semejanzas de la investigación con este caso, es posible mencionar, la metodología empleada en la síntesis, el intercambio con iones, caracterización de los sólidos obtenidos y el análisis de la influencia de la masa y el tiempo en el proceso de adsorción. Entre las diferencias se tiene que la zeolita en estudio fue intercambiada con potasio y magnesio (II), y en este caso será con hierro (II) y magnesio (II), además el estudio se realiza para evaluar a las zeolitas como agentes hipocolesterolemicos mientras que en este caso se pretende evaluar como agente hipoglicemiante.

Brikgi ^[4] y col estudiaron el efecto antimicrobiano de la zeolita A (ZA) y la zeolita cancrinita (Can) intercambiadas con plata, cobre y una mezcla de ambos metales ante la bacteria *Escherichia coli*. Al finalizar el estudio se encontró que la presencia de plata



en los sólidos, aún en pequeñas concentraciones aporta a las zeolitas actividad antibacteriana. Para el caso de zeolitas con cobre como catión de compensación no se observa este efecto, aún en altas concentraciones del mismo, finalmente en todos los casos la cancrinita intercambiada presentó actividad antibacteriana superior a sus homólogos con la zeolita A.

Como semejanza se tiene que el estudio emplea zeolitas cancrinita previamente sintetizada al igual que en este caso. Como diferencia se tiene que además de la cancrinita se utiliza una zeolita comercial (ZA), y se establece una comparación de la capacidad antibacteriana entre ambos, mientras que en este caso no se establece comparación con otro tipo de zeolita.

El trabajo de investigación de Sánchez ^[5] tuvo como objetivo general sintetizar, caracterizar y probar la actividad antiácida de una zeolita tipo cancrinita, obtenida por diversos métodos y compararla con algunos sólidos como las hidrotalcitas y un compuesto comercial (Baytalcid). El principal logro de la investigación fue que la interacción de los sólidos sintéticos con el jugo gástrico es comparable a la determinada con el componente comercial Baytalcid. De ahí que estos nuevos materiales pueden ser utilizados efectivamente como antiácidos.

Este antecedente presenta similitud con este caso en la metodología utilizada para sintetizar y caracterizar la zeolita cancrinita. La principal diferencia es que en la investigación a realizar lo que se pretendía demostrar era la capacidad de adsorción de glucosa por parte de este sólido sintético, mientras que en esta se evalúa su efectividad como antiácido.

Fleitas ^[6] y colaboradores realizaron una investigación donde el objetivo general fue comprobar mediante un estudio radioisotópico el efecto de la administración conjunta de un producto derivado de una zeolita natural (Fz) denominado glicolit, y una fuente de glucosa (sacarosa) sobre los niveles en sangre de este monosacárido en un grupo de ratas. Los resultados mostraron una disminución de los niveles de glucosa en



sangre, en las ratas a las que se les administró el glicolit, con lo cual se verifica la hipótesis de la utilidad del glicolit en la disminución de los niveles de glicemia después de la ingestión de carbohidratos.

La similitud que presenta este antecedente es que evalúa la aplicación como adsorbente de glucosa de una zeolita, y difiere en que las pruebas para tal evaluación son realizadas en vivo, no in vitro como en este caso, adicionalmente la zeolita utilizada es de otro tipo.

Concepción-Rosabal ^[7] y colaboradores sintetizaron y caracterizaron un principio activo zeolítico conocido como Fz obtenido por intercambio iónico en condiciones hidrotérmicas a partir de una zeolita natural (Nz), para encontrar la mejor separación glucosa/fructosa en soluciones cercanas al estado fisiológico.

Las conclusiones más relevantes de esta investigación son que el nuevo material zeolítico activo Fz mostró altos porcentajes de captura de glucosa in vitro y los estudios comparativos dieron prueba del importante rol jugado por el hierro (II) incorporado en Nz en relación con la captura de glucosa realizada por este principio activo zeolítico.

Entre las similitudes de esta investigación con este caso es posible mencionar la metodología utilizada en la determinación cuantitativa de glucosa, así como las diferentes técnicas que se emplean para caracterizar los sólidos obtenidos y finalmente el intercambio con iones Hierro (II) a la que fue sometida la zeolita en estudio. La diferencia, es que en la investigación se parte de una zeolita natural (Nz) para sintetizar Fz y en este caso se parte de una zeolita sintética, zeolita X, para obtener otra zeolita sintética con propiedades diferentes, la zeolita cancrinita.

López ^[8] y colaboradores proponen probar la utilización del producto activo ZZ (PAZ ZZ), a base de zeolitas, en el diseño de un medicamento en forma de semisólido con una adecuada formulación, tanto desde el punto de vista tecnológico como toxicológico. Entre los resultados se tiene que luego de realizar tres formulaciones distintas, dos de ellas presentan interacción con ciertos componentes presentes en la



fórmula, produciéndose aglomerados en la mezcla, por lo que solo una se considera la mejor desde el punto de vista organoléptico y tecnológico.

La principal similitud es, que al igual que en este caso se pretende encontrar aplicación a las zeolitas con base en sus propiedades de intercambio iónico y adsorbtivas. Como diferencias se tiene que parten de otro tipo de zeolita y adicionalmente, el fin para el cual es utilizada la zeolita es totalmente diferente al de esta investigación, además de las técnicas involucradas en las distintas mediciones realizadas.

2.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.2.1 ZEOLITAS

El término “zeolitas” fue empleado para designar a una familia de minerales que presentan como propiedades particulares el intercambio y la desorción reversible de agua. Las zeolitas son tectosilicatos y constituyen el mayor grupo de esta categoría; consta de un andamiaje de tetraedros SiO_4 , que es el esqueleto de la estructura cristalina. Esta estructura es menos compacta que los feldespatos, por ejemplo: en los huecos abiertos de la estructura se ocluyen moléculas de agua sin participar en la cohesión de la red; se trata del “agua zeolítica”, y por eso las zeolitas forman espuma al calentarse. A esta propiedad debe su nombre: “piedra que hierve”; del griego, zeo: hierve, y lithos: piedra. Este mineral fue descubierto y nombrado en 1756 por el Barón Axel Fr. Cronstedt, mineralogista sueco^[9].

Smith^[10] definió la zeolita como un silicoaluminato con una estructura de cavidades ocupadas éstas 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.

La estructura esquelética atómica de las zeolitas, le confiere propiedades características, ya que el arreglo de los tetraedros genera una estructura porosa creando a su vez arreglos regulares de canales y/o cavidades. Los poros de dicha estructura son de tal uniformidad de diámetro que permite alojar selectivamente algunas moléculas dentro de la estructura interna del cristal y excluir otras basadas en sus dimensiones moleculares. Esto es lo que se conoce como Tamizado Molecular, responsable de sus primeros éxitos comerciales ^[11].

El número de cationes presentes dentro de una estructura zeolítica es 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, forma de las cavidades, canales presentes, el número y naturaleza de los cationes en la estructura.

La 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 ^[1].



Por otra parte la capacidad de adsorción de las zeolitas depende del volumen y del diámetro de los poros, esto permite que ellas sean utilizadas como adsorbentes en procesos de purificación de gases y solventes, y en procesos de separación física de hidrocarburos.

Esta capacidad de intercambio se ha aprovechado en los últimos tiempos para utilizar ciertas zeolitas como soporte de fertilizantes, drogas medicinales y desechos tóxicos. Numerosos procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina utilizan catalizadores a partir de zeolitas. El mejoramiento en la actividad y selectividad que presentan estos sólidos, ha traído consigo el reemplazo de los catalizadores convencionales por zeolitas^[9].

2.2.2 ESTRUCTURAS DE LAS ZEOLITAS

En las zeolitas, la unidad estructural básica o "unidad primaria de construcción" 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^[12], con apoyo en 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^[13,14]. En la figura 2.1, se representan las diferentes USC

encontradas hasta el momento en las zeolitas. 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 2.1 Esta clasificación es justificada debido a que pueden existir diferentes especies de zeolitas con un mismo esqueleto.

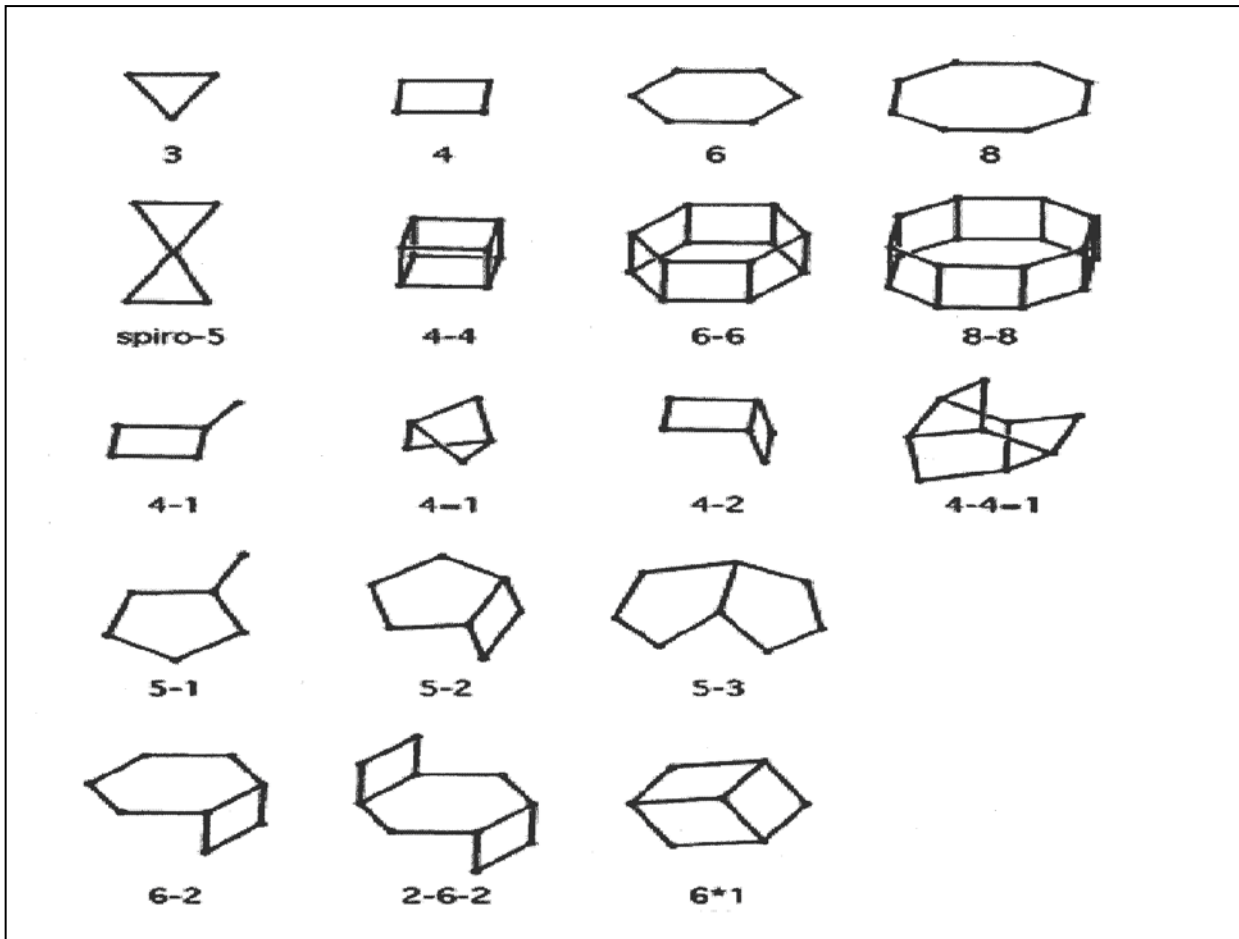


Figura 2.1 Unidades secundarias de construcción (USC): Anillo simple de tres miembros (S_3R); anillo simple de cuatro miembros (S_4R); anillo simple de seis miembros (S_6R); anillo simple de ocho miembros (S_8R); doble anillo de cuatro miembros (D_4R); doble anillo de seis miembros (D_6R), complejo 4-1 (T_8O_{16}); complejo 4-4=1 ($T_{10}O_{20}$)

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

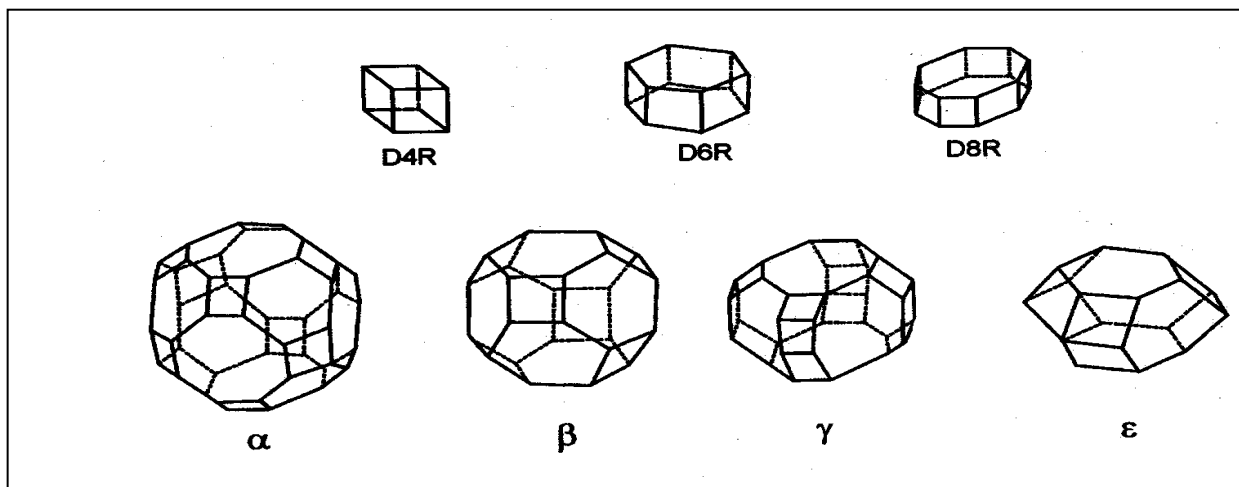


Figura 2.2 Algunos poliedros presentes en estructuras zeolíticas: D4R o doble anillo de 4 miembros; D6R o doble anillo de 6 miembros (prisma hexagonal); D8R o doble anillo de 8 miembros; α (26-edro- Tipo I) o cubooctaedro truncado; β (14-edro Tipo 1) u octaedro truncado; γ (18-edro); caja undecaedra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

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

2.2.3 TIPOS DE ZEOLITAS

Actualmente existen numerosas familias de zeolitas, y su número se ha multiplicado debido a los esfuerzos que realizan los científicos a fin de satisfacer las exigencias del mercado de consumo.



Considerando el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros, por los cuales se accede al espacio intracristalino, se establece una clasificación para las zeolitas según se indica en la tabla 2.1.

Tabla 2.1
Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros. ^[9]

Zeolita	Átomos de oxígeno que forman la abertura	Diámetro de poro $\theta \left(\overset{\circ}{\text{A}} \right)$	Ejemplo
Poros extra grandes	18	$9 < \theta$	MCM-9, VPI-5, Cancrinita
Poros grandes	12	$6 < \theta < 9$	Y, β , Ω
Poros medianos	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5 ZSM-11
Poros pequeños	8	$3 < \theta < 5$	Eritronita, A

En cuanto al contenido de silicio, hay una clasificación muy particular, ya que hasta ahora se ha logrado tal clasificación solo 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
- ✓ 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.



Tabla 2.2

Clasificación de las zeolitas según el contenido de silicio.^[9]

Contenido de Silicio	Relación Si/ Al	Tipo de zeolita
Bajo	$10 < \text{Si/ Al} < 1,5$	A , X, cancrinita, sodalita
Intermedio	$1,5 < \text{Si/ Al} < 10$	Naturales: eritronita, chabazita, mordenita. Sintéticas: Y, L
Alto	$10 < \text{Si/ Al} < \infty$	ZSM-5 y ZSM-11
Silícica	Sin Al	silicalita

Puesto que la capacidad de adsorción de las zeolitas depende del volumen y del diámetro de los poros, esto permite que ellas sean utilizadas como absorbentes en procesos de purificación de gases y solventes, y en procesos de separación física de hidrocarburos. Si se trata de purificación de gases y solventes, el proceso es producto de interacciones electrostáticas entre el sólido y el adsorbato, mientras que en la separación física de hidrocarburos predomina factores cinéticos y difusionales. Los silicoaluminatos ricos en aluminio, como por ejemplo las zeolitas A y X son utilizadas como intercambiadores iónicos para disminuir la dureza de aguas domésticas e industriales y para la purificación de aguas servidas. Esta capacidad de intercambio se ha aprovechado en los últimos tiempos para usar algunas zeolitas como soporte de fertilizantes, drogas medicinales y desechos tóxicos.

Son numerosos los procesos industriales en donde son empleados catalizadores a partir de zeolitas por ejemplo: en la refinación del petróleo, petroquímica, química fina, materiales de construcción, papel, agricultura y en la protección ambiental. Las mejoras en la actividad catalítica ha traído consigo el reemplazo de catalizadores convencionales por zeolitas. Estas mejoras están relacionadas a una mayor acidez de las mismas y a su estructura cristalina, ya que el tamaño de sus poros ejerce selectividad geométrica o de forma, tanto en los reactivos y productos, como en los estados de transición^[9].



2.2.4 APLICACIONES INDUSTRIALES DE LAS ZEOLITAS

Tabla 2.3

Aplicaciones industriales de las zeolitas [9]

Proceso	Aplicación Industrial.
ADSORCIÓN	<ul style="list-style-type: none">✓ 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.✓ Olefinas.
INTERCAMBIO IÓNICO	<ul style="list-style-type: none">✓ Ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Ca⁺² y Mg⁺²).✓ Eliminación de iones NH₄⁺ de aguas servidas.✓ Soporte de fertilizantes y drogas medicinales.✓ Almacenamiento de desechos radioactivos (Cs⁺ y Se⁺²).
CATALIZADORES Y SOPORTES CATALÍTICOS	<ul style="list-style-type: none">✓ Craqueo catalítico, síntesis orgánica.✓ Hidrocraqueo, química inorgánica.✓ Hidroisomerización✓ Transformación de metanol en gasolina.✓ Alquilación.✓ Isomerización de aromáticos C₈.✓ Polimerización.



2.2.5 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS ^[9]

Para obtener una zeolita en específico, existen muchas variables que intervienen y que deben ser controladas, entre éstas se puede mencionar la naturaleza de las especies involucradas en la reacción, así como también el ambiente en que se efectúa la síntesis.

Estos factores son:

- ✓ La naturaleza de los reactivos.
 - ✓ Modo de preparación de la mezcla reaccionante.
 - ✓ Envejecimiento
 - ✓ Temperatura de cristalización.
 - ✓ Presión
 - ✓ Agitación.
 - ✓ Tiempo de calentamiento de cristalización.
-
- ✓ **Naturaleza de los reactivos.**

Agua

Es el constituyente esencial de la mezcla, ya que hasta la actualidad todas las síntesis de zeolitas se han llevado a cabo en presencia de agua. Por lo que ésta, confiere el medio que contiene las especies que van a cristalizar y además permite la transformación de la fase amorfa en la fase cristalina de la zeolita en estudio.

Concentración de iones OH⁻

La síntesis de muchas zeolita generalmente, son realizadas en medio básico, usando iones **OH⁻**, como agente mineralizante. Como regla general, las zeolitas silícicas se preparan por cristalización hidrotérmica de una mezcla de reacción alcalina, con valores de pH superiores a 10. Se asume que en tales condiciones los iones OH⁻ aseguran la disolución de la silica, alumina y otras fuentes de elementos estructurales, generando así las especies solubles requeridas para la cristalización de la zeolita. Siendo buenos agentes acomplejantes, los iones OH⁻ incrementan fuertemente los



efectos mineralizantes del agua, (disolviendo la alúmina o su hidróxido) y la sílice, formando aniones silicoaluminatos y silicatos.

Naturaleza y fuente de cationes de compensación.

Los cationes generalmente utilizados son los cationes de los metales alcalinos, alcalinotérreos o cationes derivados de aminas e iones amonio cuaternario. Son introducidos bajo la forma de bases o bajo forma de sales. La naturaleza de los cationes es uno de los principales factores que determinará el tipo de zeolita a formarse.

✓ Modo de preparación de la mezcla reaccionante.

Las condiciones de preparación de la mezcla reaccionante influirán sobre su reactividad y, en consecuencia, sobre el resultado de la síntesis. El estado físico de los reactivos, el orden de adición, la homogeneización de las mezclas, etc., son algunas de las condiciones de preparación de las mismas. Tienen influencia sobre la naturaleza y las concentraciones de las especies intermediarias. Ellas afectan también la homogeneidad tanto estructural como de composición de la mezcla reaccionante, y con ello sobre los productos obtenidos.

✓ Temperatura de cristalización.

Aunque no existe un intervalo para la síntesis de zeolita. La mayoría de las mismas, se ubican entre temperatura ambiente y los 300 °C. Sin embargo, el dominio de temperatura dependerá de la zeolita a sintetizar. Las especies más abiertas se formarán perfectamente a temperaturas bajas.

✓ Presión.

Este parámetro no ha sido muy explotado, aunque en el caso de las zeolitas naturales se ha encontrado que un incremento de presión favorece las estructuras más densas.



Agitación.

La agitación es necesaria para mantener una temperatura homogénea en el sistema reaccionante. Sin embargo, en algunos casos, dicha agitación no es aconsejable debido a que puede conducir a una cristalización más rápida o a temperaturas de cristalización más baja.

2.2.6 INTERCAMBIO IÓNICO DE LAS ZEOLITAS ^[15].

Mediante procedimientos clásicos de intercambio que se describen en el siguiente párrafo se pueden sustituir parte de los iones sodio de las zeolitas faujasitas por cationes de otro tamaño y otra carga. Ésta es una de las características esenciales de todas las zeolitas. En efecto, así se consigue modificar considerablemente sus propiedades y ajustar la zeolita a los usos más diversos. El intercambio catiónico se puede efectuar de varios modos:

- ✓ Intercambio en contacto con una solución salina acuosa (intercambio hidrotérmico) o con un solvente no acuoso.
- ✓ Intercambio en contacto con una sal fundida.
- ✓ Intercambio en contacto con un compuesto gaseoso.

En general, es el intercambio hidrotérmico el procedimiento más utilizado en el caso de las zeolitas. El comportamiento de intercambio iónico en las zeolitas depende de múltiples factores que determinan su selectividad a determinados cationes.

- ✓ Naturaleza de los cationes: tamaño, carga iónica, forma
- ✓ Temperatura
- ✓ Concentración de los cationes en solución
- ✓ Aniones asociados con los cationes en solución
- ✓ Solvente (agua, solventes orgánicos)
- ✓ Estructura de la zeolita (topología de la red, densidad de carga de la red)



La capacidad de intercambio iónico de una zeolita está directamente relacionada con la cantidad de aluminio presente en su red cristalina y depende directamente de su composición química: una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a las zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. La capacidad de intercambio iónico teórica máxima, número de equivalentes intercambiables por masa de la celda unitaria, no siempre puede ser alcanzada debido a la existencia de sitios de intercambio inaccesibles.

2.2.7 ZEOLITAS TIPO CANCRINITAS.

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 ^[14] $[\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] [\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$. La cancrinita, debido a que sus estructuras anchas y abiertas, permite que los iones puedan ser incorporados permitiendo el intercambio de los mismos ^[16]. Esta zeolita puede ser sintetizada a través de la preparación de geles que contengan aniones tales como ^[17,18]: $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$, S^{2-} , MnO_4^- , MoO_4^- , WO_4^- , NO_3^- , CO_3^{-2} , SO_4^{-2} , N_3^- , etc.

Características

- ✓ 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: $2,25 \text{ g/cm}^3$
- ✓ Colores en los que se puede conseguir: blanco, rosado, azul, naranja, amarillo.
- ✓ Raya: blanca.

Estructura

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 2.3) 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, dando como resultado un arreglo en pliegue ^[19] (Figura 2.4). Estas cajas se encuentran unidas desde el principio hasta el fin por los anillos paralelos ^[20].

A través de estudios de difracción de rayos X realizados a diferentes formas de cancrinita hidratada se sugiere que en muchas de las cancrinitas sintetizadas con diversas sales, la mayoría de los poros de la estructura se encuentran ocupados por cationes sodio ^[20].

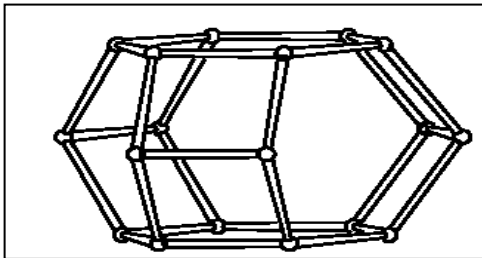
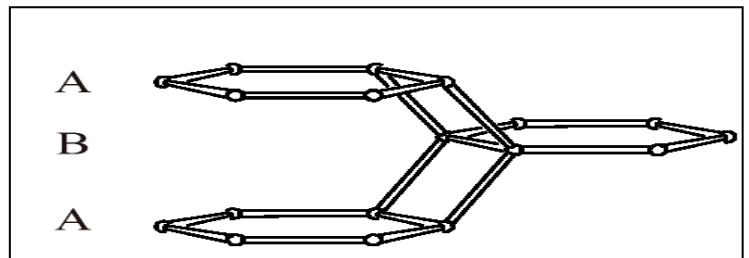
Figura 2.3 Caja ϵ de la cancrinita

Figura 2.4 Secuencia AB-AB de la cancrinita

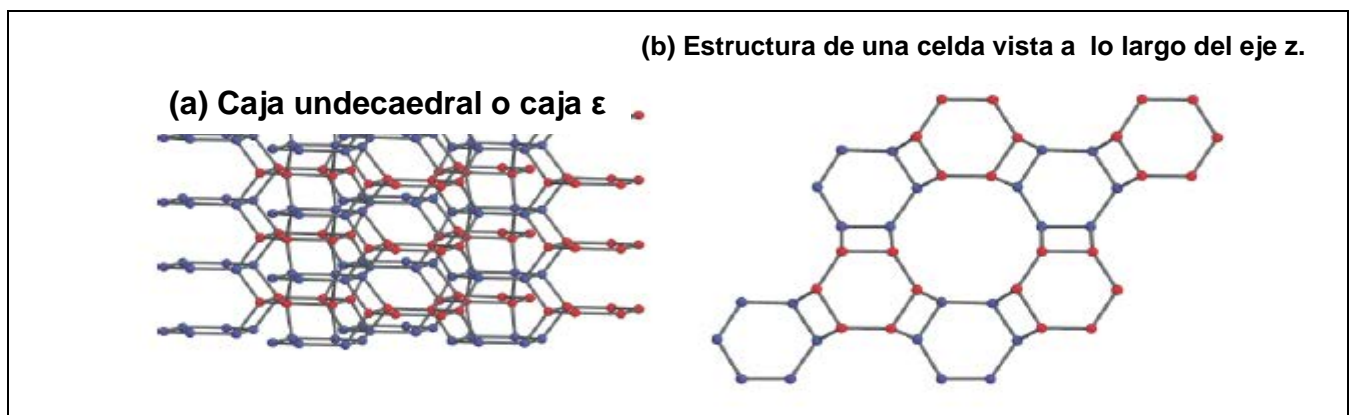


Figura 2.5 Estructura de armazón de la cancrinita.

Burton y col, ^[22] a través del análisis Rietveld de datos obtenidos por difracción de neutrones en polvo y tomando como base estudios previos realizado por Hassan ^[19], (Figura 2.6), 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.

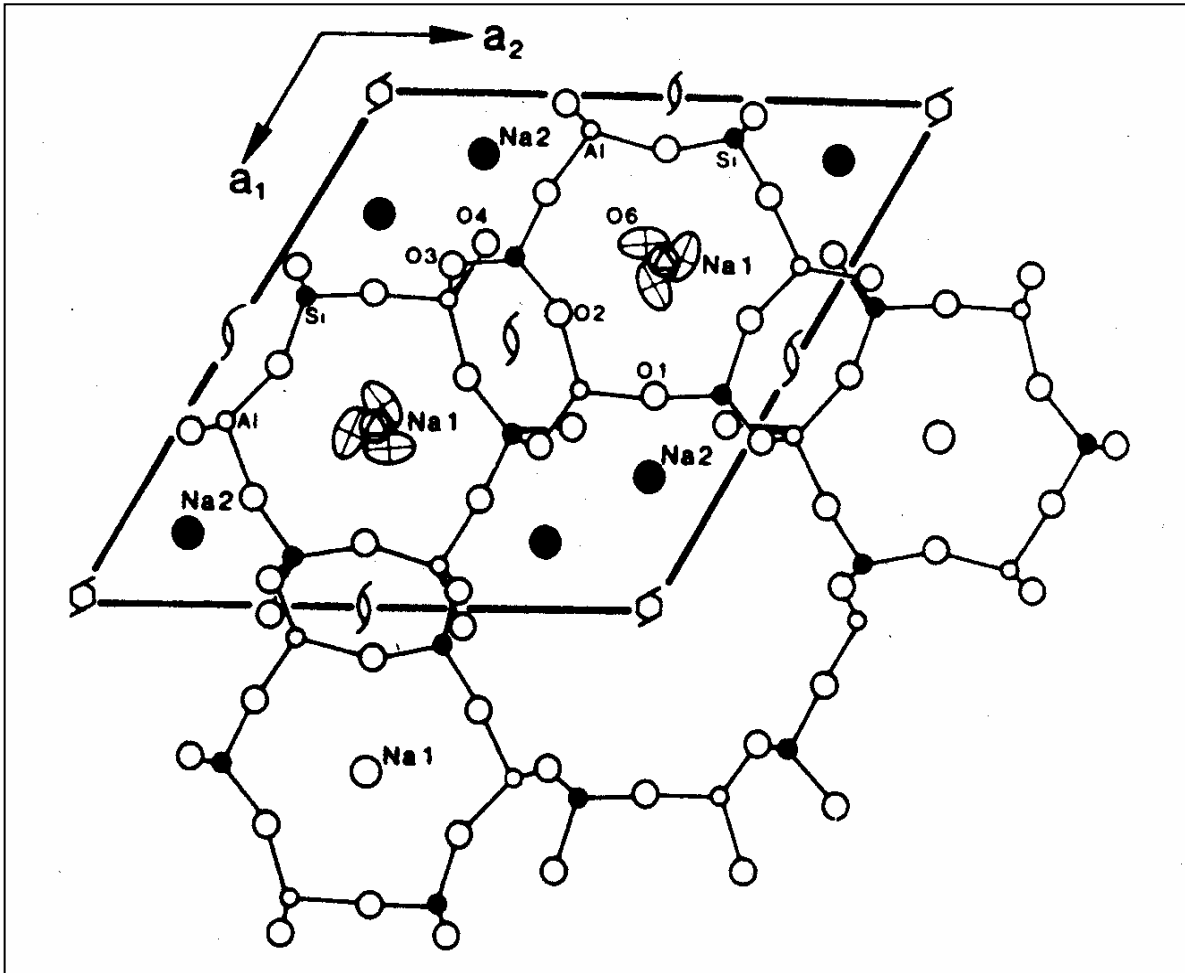


Figura 2.6 Disposición de los átomos de sodio en la estructura de la cancrinita

En la figura 2.7 se puede apreciar como el sodio ubicado en el sitio I, se encuentra coordinado trigonalmente a tres átomos de oxígeno (O2) 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^[19] y Yamzin^[22]. 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.

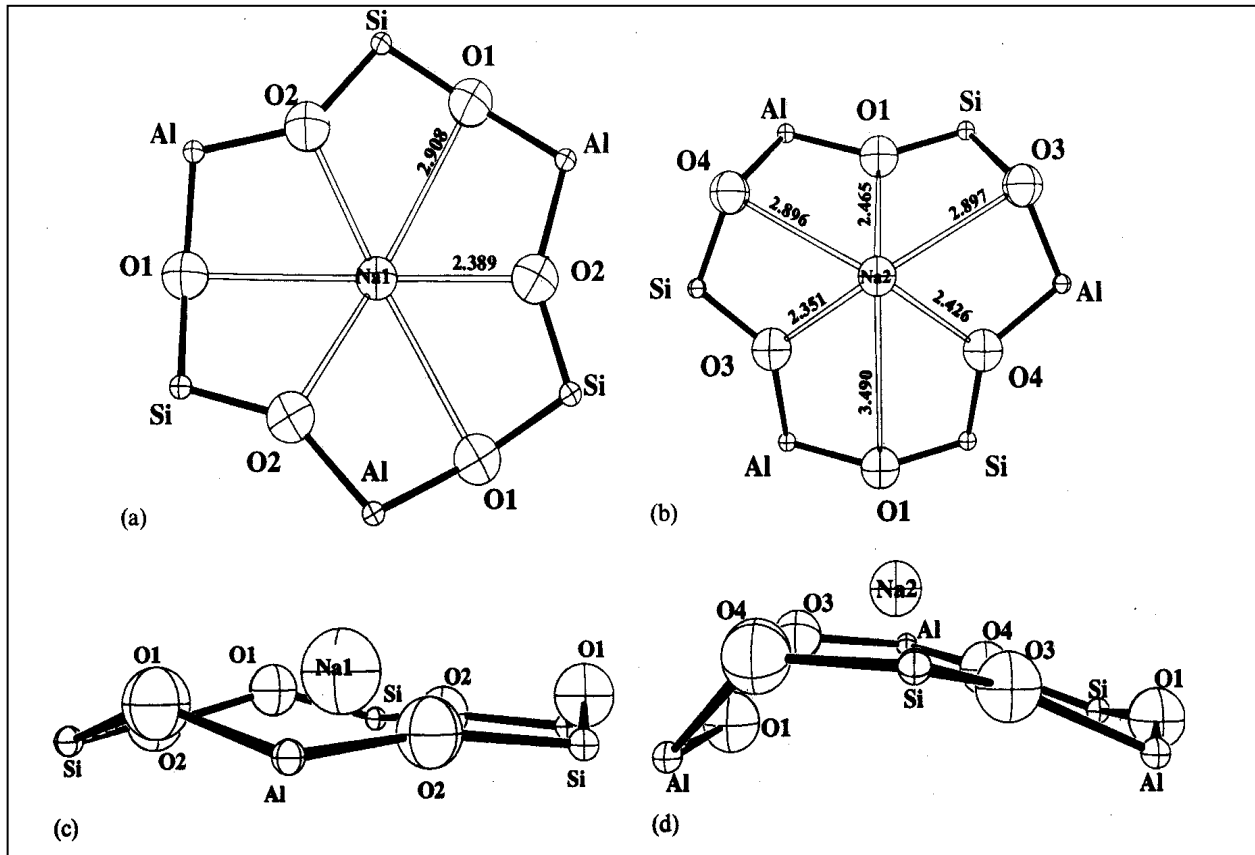


Figura 2.7 Sitios donde se encuentran ubicados los átomos de Na, Al, Si, y O.

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 2.7.d 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 $P6_3$ 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 ^[23] 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.

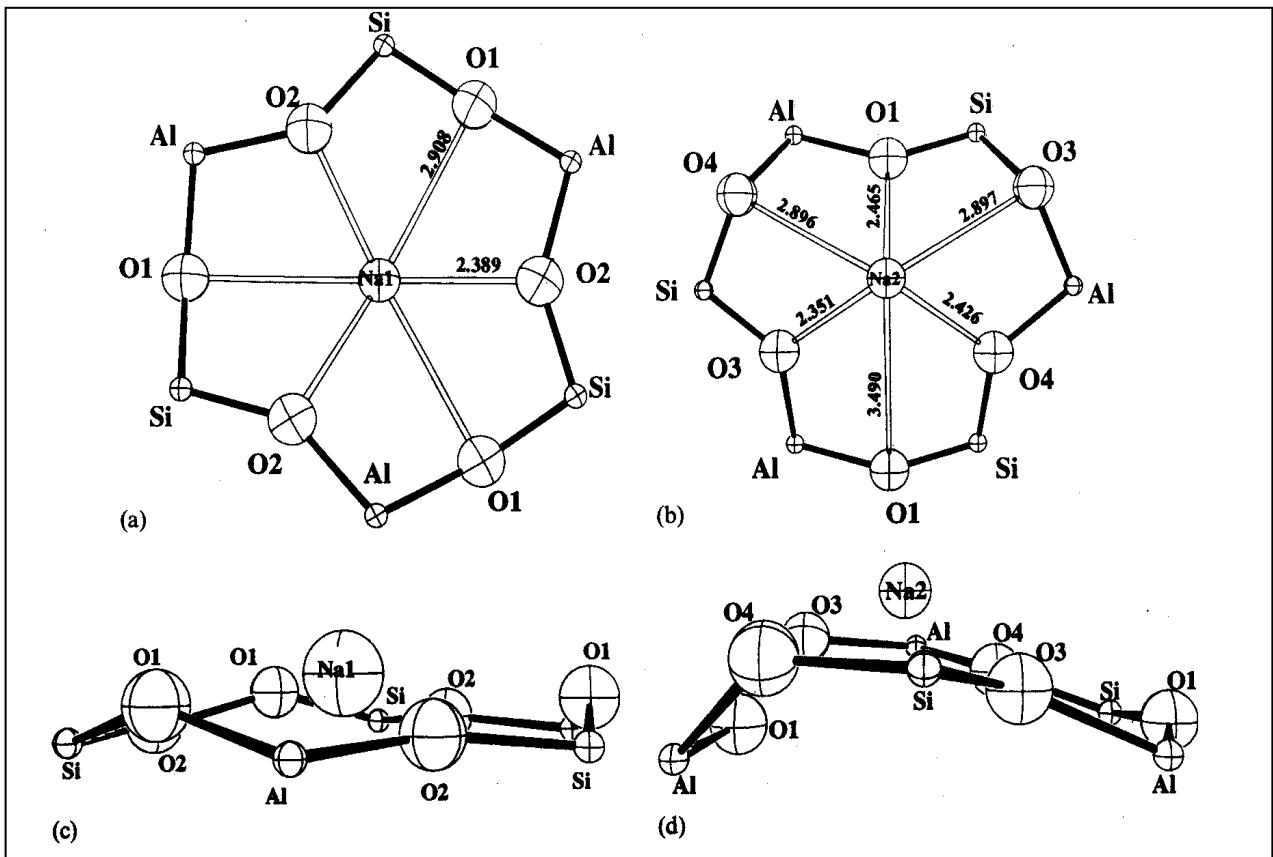


Figura 2.8 (a) Sitio II presenta la posición del 1^{er} carbonato visto perpendicularmente al anillo de 6 miembros. (b) Sitio II posición del 2^{do} carbonato visto perpendicularmente al anillo de 6 miembros. (c) Sitio II posición del 1^{er} carbonato visto a través del anillo. (d) Sitio (II) posición del 2^{do} carbonato visto a través del anillo.



En este mismo estudio, se encontró por ^{23}Na MAS NMR, que existen tres tipos de sodio, los que ocupan el sitio I, cationes en el sitio II que interaccionan con el carbonato y cationes en el sitio II que no interaccionan con el carbonato. Los cationes sodio deben ser cristalográficamente equivalentes como lo requiere el modelo P6_3 , pero en la figura 2.8.c y 2.8.d se puede observar que al estar interactuando con el carbonato, estos iones no tienen el mismo entorno químico, pero no se desdoblán debido a la cercanía de sus señales por espectroscopia de ^{23}Na MAS NMR

2.2.8 SÍNTESIS DE ZEOLITAS CANCRINITAS.

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 ^[25].

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.

Los primeros ensayos en la síntesis de esta zeolita tipo cancrinita fueron realizados por Barrer y col ^[27], 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 intercrecimiento.

Hermeler ^[28] 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 agregarle 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 hidroxisodalita se obtuvo sólo cuando la concentración de NaOH fue de 16 M. Bajo condiciones de alta presión y temperatura, se observó la formación de sodalita básica, fase intermediaria y cancrinita, la proporción de cada fase dependía de la concentración de NaOH y Na₂CO₃. En presencia de Na₂CO₃, 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, y DRX, encontrándose que mientras la estructura de la cancrinita y la sodalita son tridimensionales y presenta capas regularmente ordenadas, esta fase intermediaria es unidimensional, y presenta capas ligeramente diferentes las cuales están unidas en forma desordenada.



Zheng y col ^[29], 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.

Hackbarth y col ^[30], 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.

Buhl y col ^[31], 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, pudo establecerse en la mayoría de los experimentos, independientemente de la alcalinidad. La diferencia fue 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 indican un



mecanismo de reacción más controlado cinéticamente para transformar zeolita A, bajo estas condiciones.

En estudios realizados por Linares ^[32], se modificó la zeolita X con geles de NaOH y Na₂CO₃, Al (NO₃)₃ y/o Mg (NO₃)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 carbonatos y nitratos.



CAPÍTULO III MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo se define el tipo de investigación dentro del cual se ubica la presente y se describen las etapas y las herramientas metodológicas a desarrollar para el cumplimiento de los objetivos planteados.

La investigación a nivel de profundidad es de tipo evaluativa porque se realizarán una serie de pruebas para verificar el cumplimiento de los objetivos planteados, específicamente si los sólidos en estudio pueden utilizarse como un efectivo adsorbente de glucosa, además dentro de los objetivos se encuentra el análisis de la influencia de variables en el proceso de adsorción como la masa de los sólidos sintetizados, el tiempo de contacto y el tipo de catión intercambiado, permitiendo entonces definir las condiciones que favorecen la adsorción de glucosa.

En cuanto al diseño de investigación, es de tipo experimental ya que se manipularán variables a diferentes condiciones de operación, para finalmente obtener una combinación de éstas que garantizarán las mejores condiciones en el proceso de adsorción de glucosa

En el desarrollo sistemático de la investigación se plantean las siguientes fases:

1. Síntesis de la zeolita cancrinita sódica- nitrada a partir de la zeolita X.
2. Intercambio de la zeolita cancrinita con iones hierro (II), calcio (II) y magnesio (II).
3. Caracterización de los sólidos obtenidos en el intercambio iónico.
4. Determinación de la influencia de la masa y los cationes intercambiados en el proceso de adsorción de glucosa.
5. Determinación de la influencia del tiempo en el proceso de adsorción de glucosa.



3.1 Síntesis de la zeolita cancrinita sódica-nitrada a partir de la zeolita X.

Partiendo de la propiedad de las zeolitas de alojar selectivamente algunas moléculas dentro de la estructura interna del cristal y excluir otras basadas en sus dimensiones moleculares se plantea sintetizar la zeolita cancrinita a fin de intercambiarla con iones hierro (II), calcio (II) y magnesio (II), y con ello evaluar la influencia de los cationes intercambiados en el proceso de adsorción de glucosa

3.1.1 Identificación de experiencias anteriores en la síntesis de zeolitas cancrinita.

Para llevar a cabo la síntesis de zeolitas fue necesaria consultar trabajos de investigación recientes referidos a este tema, pudiéndose encontrar diversas metodologías para la síntesis y decidiendo tomar en este caso la desarrollada por Linares^[33], la cual consiste fundamentalmente en la impregnación de zeolitas tipo faujasitas con un gel de reacción.

3.1.2 Planificación del experimento.

✓ Identificación de reactivos

Una vez definida la metodología a emplear se procedió a listar los reactivos necesarios para llevar a cabo la síntesis.

Tabla 3.1
Reactivos necesarios en la síntesis de la
zeolita cancrinita sódica-nitrada

REACTIVOS	PUREZA (%)	PROCEDENCIA
Zeolita X	-	Grace Davinson
NaOH	99	Merck
NaNO ₃	98	Merck



- ✓ **Establecimiento de condiciones de presión, temperatura y tiempo de reacción.**

Se establece las siguientes condiciones propuestas en la metodología desarrollada por Linares ^[33].

Presión: autógena

Temperatura: 80°C

Tiempo de reacción: 110 h

3.1.3 Ejecución del experimento.

1. Se trituraron en un mortero 20 g de zeolita X.
2. Se pesaron 7,5 g de nitrato de sodio (NaNO_3) y se disolvieron en 50 mL de agua destilada.
3. Se pesaron 10 g de hidróxido de sodio (NaOH) y se disolvieron en la solución anterior, luego se pesaron 5 g de zeolita X y fueron agregados a la mezcla anterior.
4. Los recipientes de reacción fueron sellados herméticamente y llevados a estufa a una temperatura de 80 °C durante un tiempo de 110h.

3.1.4 Tratamiento de los productos: filtrado, lavado y secado.

El sólido sintetizado fue filtrado y lavado con agua destilada hasta obtener un pH de 7 en las aguas de lavado, posteriormente se introdujo en la estufa a una temperatura de 40 °C durante 24 h.

3.1.5 Caracterización del producto sintetizado.

Finalmente la zeolita sintetizada fue caracterizada mediante las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopía de infrarrojo



▪ DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X se empleó para la identificación cualitativa de la composición mineralógica de las zeolitas.

La difracción de rayos X ^[35], es una técnica de análisis textural y estructural que 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 y presentan patrones de difracción de rayos X característicos, los cuales pueden ser utilizados para obtener resultados cualitativos y cuantitativos.

- ✓ Cualitativo: ya que se identifica la estructura de la zeolita y se detecta la existencia de otras formas cristalinas.
- ✓ Cuantitativo: ya que se determina el grado de pureza y/o cristalinidad y los parámetros de la celda unitaria. También es posible determinar las fases zeolíticas y no zeolíticas.

El fenómeno de difracción es descrito por la Ley de Bragg, determinado por la siguiente ecuación:

$$\lambda = 2d \times (h \times k \times l) \times \text{sen}\theta \quad (3.1)$$

Donde:

λ = Longitud de onda (Å).

θ = Ángulo de difracción.

d = Espaciamiento Interplanar.

(h,k,l) = Índices de Miller



Las muestras se prepararon siguiendo el método del polvo, que consiste en colocar la muestra finamente dividida en un porta muestra adecuado y posteriormente hacer incidir sobre esta un haz de luz proveniente del tubo de cobre.

Para ello, se utilizó un difractor SIEMENS, operando en las siguientes condiciones:

Radiación de Cobre: $\text{CuK}(\alpha)$. $\lambda = 1.54060(\text{Å})$

Voltaje: 30Kv.

Intensidad de Corriente: 20 mA

Velocidad de goniómetro: 2° ($2\theta/\text{min}$)

Los difractogramas se tomaron entre 4° y 80° (2θ)

Tiempo total de análisis: 35 min

▪ ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

La espectroscopía de infrarrojo ^[36] permite determinar la presencia de grupos funcionales, siendo necesario que la energía de radiación coincida con la diferencia de energía entre los estados excitados y el estado normal de las moléculas. Las moléculas absorberán entonces la energía radiante aumentando su vibración natural. Adicionalmente la vibración debe ir acompañada de un cambio en el momento dipolar eléctrico. La espectroscopía de infrarrojo implica movimientos de torsión, flexión, rotación y vibración de los átomos en una molécula.

El espectro de absorción se produce al interactuar las moléculas con la radiación infrarroja, donde la radiación incidente será absorbida a determinadas longitudes de ondas. Debido a las múltiples vibraciones que ocurren en la molécula de forma simultánea se origina el espectro correspondiente, el cual dependerá de las características de los grupos funcionales que conforman la molécula.

Las muestras se prepararon homogeneizando el sólido en bromuro de potasio (KBr), para formar una pastilla. Una vez obtenida la pastilla, la misma fue analizada en



un espectrofotómetro de infrarrojo Nicolet Impact (410). La muestra fue analizada en un rango de de (4000 - 200) cm^{-1}

3.2 Intercambio de la zeolita cancrinita con iones hierro (II), calcio (II) y magnesio (II).

El intercambio iónico de la zeolita se llevó a cabo colocando la muestra en contacto con la solución de la sal del catión que se deseaba intercambiar (intercambio hidrotérmico).

3.2.1 Planificación del experimento.

✓ Identificación de materiales y reactivos

En este procedimiento los reactivos empleados fueron los siguientes:

Tabla 3.2
Reactivos necesarios en el intercambio iónico
de la zeolita cancrinita sódica-nitrada

REACTIVOS	PUREZA (%)	PROCEDENCIA
Zeolita Cancrinita	-	-
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99	Merck
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	97	Merck
$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	99	Riedel de Häen

Los sistemas en análisis fueron representados con la siguiente nomenclatura:

- ✓ Na-Can: Zeolita cancrinita sódica
- ✓ Fe-Can: Zeolita cancrinita intercambiada con iones hierro (II)
- ✓ Ca-Can: Zeolita cancrinita intercambiada con iones calcio (II)
- ✓ Mg-Can: Zeolita cancrinita intercambiada con iones magnesio (II)



3.2.2 Ejecución del experimento.

1. Se prepararon 250 mL de cada una de las soluciones de la sal del cation a intercambiar, (hierro (II), magnesio (II) y calcio (II)), a una concentración de 0,01 M.
2. Se pesaron 5 g de zeolita cancrinita y se agregaron 50 mL de las soluciones preparadas en el paso anterior.
3. El sistema se mantuvo bajo agitación constante a temperatura ambiente durante 24 h, en el caso del intercambio con iones hierro (II), el sistema en agitación se mantuvo bajo una atmósfera inerte mediante la aplicación de la técnica de tubo de Schlenk, el cual es un tubo vidrio con válvula boquilla esmerilada que permite eliminar el aire interior mediante una bomba de vacío y/o el relleno con un gas inerte, en este caso, nitrógeno a fin de evitar la oxidación de hierro (II).
4. La mezcla resultante fue sometida a centrifugación durante 5 minutos, y el sobrenadante obtenido fue descartado.
5. Los sólidos obtenidos en el paso anterior fueron nuevamente tratados con 50 mL de las soluciones de los iones a intercambiar, posteriormente se repitieron los pasos 3, 4 y 5 dos veces más.
6. Los sólidos intercambiados fueron filtrados y lavados con agua destilada hasta descartar la presencia de iones hierro (II) calcio (II) y magnesio (II)
7. Finalmente los sólidos fueron llevados a estufa a una temperatura de 40°C durante 24 h para su secado.

3.3 Caracterización de los sólidos obtenidos en el intercambio iónico.

Con la finalidad de verificar que las propiedades físicas y químicas de los sólidos en estudio son las adecuadas y adicionalmente verificar si el intercambio iónico de la zeolita fue efectivo se analizaron las muestras mediante las técnicas de análisis químico y análisis de área superficial.



- **Análisis Químico.**

El análisis químico se realizó mediante la técnica de Absorción Atómica ^[37], para ello se utilizó un espectrofotómetro Varían Techaron modelo A.A.6 y esta permitió determinar las relaciones atómicas de los elementos que conforman cada uno de los sólidos obtenidos, a través de sus respectivos porcentajes en peso.

Esta técnica consiste, básicamente, en hacer aspirar una solución acuosa de sales inorgánicas en la llama caliente de un quemador, donde una fracción significativa de sus constituyentes metálicos se reduce el estado elemental, en menor grado, también, se forman iones metálicos. Dentro de la llama, se produce una solución gaseosa o plasma, que contiene una concentración significativa de partículas elementales. Esta solución gaseosa se mantiene en su sitio por medio del dispositivo aspirador y quemador, posteriormente, se hizo pasar una radiación proveniente de una fuente adecuada la cual pasa a través de la ranura del espectrofotómetro. Para poder diferenciar entre la radiación proveniente de la muestra y la emitida por la llama, por lo general se divide el haz antes de que llegue a la llama, el circuito detector está diseñado para rechazar la señal continua de salida de la emisión de la llama de la absorción que proviene de la fuente de la muestra.

La disolución de los sólidos fue lograda fundiendo los mismos con metaborato de litio. Las perlas obtenidas fueron posteriormente disueltas en una solución de ácido nítrico al 10% y finalmente, fue medida la concentración de los metales.

- **Análisis de Área Superficial.**

A fin de evaluar el área superficial de los sólidos, se empleó un equipo de Beckman Coulter 3100 AS usando el método de un solo punto, basado en la teoría de adsorción en multicapas ^[38] de Branauer, Emmet y Teller (BET). El gas adsorbente utilizado fue nitrógeno de análisis

El método se rige por la siguiente ecuación:



$$P/(V_a(P_o - P)) = 1/(V_m C) + (C - 1)/(V_m C) * (P/P_o) \quad (3.2)$$

Donde:

P= presión (Torr)

P_o = presión de saturación del nitrógeno a condiciones experimentales (Torr).

V_a = volumen (mL) de gas adsorbido a la presión P (temperatura y presión estándar).

V_m = volumen (mL) de gas necesario para formar una monocapa (temperatura y presión estándar).

C = constante relacionada con la energía de adsorción ($C = \exp[(H_a - H_1)/RT]$).

A fin de desalojar cualquier especie adsorbida en la superficie de los sólidos, las muestras se sometieron a un calentamiento de 300°C por hora y media, bajo flujo de nitrógeno gaseoso (30 mL/ min).

3.4 Determinación de la influencia en el proceso de adsorción de la masa y de los cationes intercambiados.

A fin de establecer la cantidad de sólido y el catión intercambiado que favorece el proceso de adsorción de glucosa por parte de los sólidos en estudio se realizó una serie de ensayos de adsorción donde se manipulan las variables masa y tipo de catión.

3.4.1 Identificación de experiencias anteriores en el análisis de la influencia de la masa y de los cationes intercambiados en el proceso de adsorción de glucosa.

Fue necesaria la revisión de trabajos de investigación referentes a la influencia de la presencia de ciertos cationes en la estructura de la zeolita y a la cantidad de sólido empleado en el proceso de adsorción, así como también la revisión de los métodos utilizados para cuantificar glucosa. En el caso del experimento para evaluar la adsorción de glucosa se elige la metodología desarrollada por Linares ^[33], y para la determinación de glucosa se elige la desarrollada por Trinder, P ^[34].



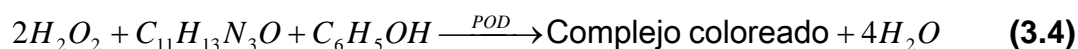
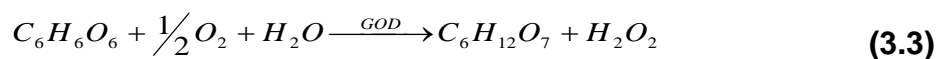
3.4.2 Ejecución del experimento.

1. Se pesaron cantidades de 50, 100, 200 y 500 mg de los sólidos intercambiados y la cancrinita sódica-nitrada.
2. Se prepararon 100 mL de una solución de glucosa a una concentración de 100 ppm.
3. Se tomaron 3 mL de solución de glucosa para ser puesta en contacto con cada muestra y se mantuvieron bajo agitación simultánea durante dos horas a temperatura y presión ambiente.
4. La solución de glucosa fue separada de las muestras de zeolitas luego de 10 minutos de centrifugación.
5. El líquido separado fue analizado para determinar el contenido de glucosa, el método se describe a continuación.

3.4.3 Determinación de glucosa.

Fundamento del método ^[34]

La glucosa presente en la muestra reacciona con el reactivo enzimático que contiene una mezcla de las enzimas glucosa oxidasa (GOD) y peroxidasa (POD). En la primera etapa la glucosa es oxidada a ácido glucónico ($C_6H_{12}O_7$) por la acción de la enzima (GOD), liberándose como producto peróxido de hidrogeno (H_2O_2), el cual en una reacción mediada por la enzima POD, reacciona con fenol (C_6H_5OH) y 4-aminoantipirina ($C_{11}H_{13}N_3O$) produciéndose un compuesto coloreado con un máximo de absorción a 506 nm, en cantidad proporcional a la cantidad de glucosa presente en la muestra y que se cuantifica por espectrofotometría.





Reactivos.

Enzimas: glucosa oxidasa (GOD) y peroxidasa (POD)

Reactivo fenólico (5mmol/L)

Solución patrón de glucosa (100 mg/ 100 mL)

Técnica de análisis.

1. Se preparó el reactivo enzimático para ello:
 - 1.1. Se trasvasó el contenido de un vial de enzimas a un frasco ámbar limpio de 250 mL.
 - 1.2. Se añadió 245 mL de agua destilada y se enjuagó el vial para remover las enzimas remanentes.
 - 1.3. Se agitó suavemente con movimientos rotatorios hasta la disolución de las enzimas.
 - 1.4. Se añadieron 5 mL de reactivo fenólico y se agitó suavemente.
 - 1.5. El reactivo preparado se guardó bajo refrigeración y protegido de la luz.
2. Se añadió en tubos de ensayos 0,060 mL del líquido separado y 0,020 mL del reactivo de trabajo.
3. Se agitó vigorosamente y se introdujeron en un baño termostatado a 37°C durante 10 minutos, posteriormente se enfrió en agua a temperatura ambiente.
4. Las muestras fueron transvasadas a una celda de cuarzo para ser introducidas en un espectrofotómetro 8452 A Hewlet Packard a una longitud de onda de 506 nm y determinar de este modo la absorbancia de la muestra.

Cálculo del porcentaje de adsorción de glucosa.

Para determinar el porcentaje de adsorción de glucosa adsorbida por los sólidos en estudio se procedió a utilizar la siguiente expresión.

$$\% Ads = \left(\frac{A_g - A_m}{A_g} \right) \times 100\% \quad (3.5)$$



Donde:

$\%Ads$ = Adsorción de glucosa (%)

A_g = Absorbancia de la solución de glucosa (Adim)

A_m = Absorbancia de la glucosa separada de los sólidos (Adim)

3.5 Determinación de la influencia del tiempo en el proceso de adsorción de glucosa.

A fin de establecer el tiempo en el cual se favorece el proceso de adsorción de glucosa por parte de los sólidos en estudio se realizó una serie de ensayos de adsorción donde se fija la variable masa y se manipula la variable tiempo.

3.5.1 Planificación del experimento.

- ✓ Establecimiento de la masa que aumenta la adsorción de glucosa como cantidad única en todos los experimentos a realizar.

Tomando en cuenta las cantidades disponibles al finalizar los experimentos de adsorción para evaluar la influencia de la masa, se elige como cantidad única de los sólidos en estudio 100 mg.

3.5.2 Ejecución del experimento.

1. Se pesaron 100 mg de cada sólido y se colocaron en contacto con 3 mL de solución de glucosa
2. El sistema se mantuvo bajo agitación durante 15, 30, 45 y 60 minutos a temperatura ambiente.
3. La solución de glucosa fue separada de las muestras de zeolitas luego de 10 minutos de centrifugación.
4. El líquido separado fue analizado para determinar el contenido de glucosa, mediante la técnica de análisis descrita anteriormente.



CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presenta el análisis de los resultados obtenidos a partir de los ensayos realizados con las zeolitas.

4.1 Síntesis y caracterización de la zeolita cancrinita sódica-nitrada.

La zeolita cancrinita sódica-nitrada fue sintetizada mediante el método desarrollado por Linares^[33] descrito en el capítulo III.

- **Difracción de rayos X**

Las zeolitas tipo cancrinita presentan picos característicos de difracción de rayos X reportados en la bibliografía^[30], que se resumen en la tabla 4.1, y que fueron observados en el difractograma de la figura 4.1, realizado a la muestra, lo cual indica que la zeolita sintetizada no presenta fases colaterales y la estructura obtenida se corresponde con la deseada.

En la figura 4.2 se muestra el patrón de difracción de rayos X del material de partida (zeolita X), tal como se puede apreciar este patrón es diferente al observado en la zeolita cancrinita por lo tanto es posible decir que la transformación fue completa.

Tabla 4.1

Ángulos de difracción característicos de la zeolita tipo cancrinita^[30]

Sólido	Pico	Ángulo (2θ)
Zeolita cancrinita sódica	1	14,02
	2	19,15
	3	24,40
	4	27,74
	5	32,74
	6	35,09

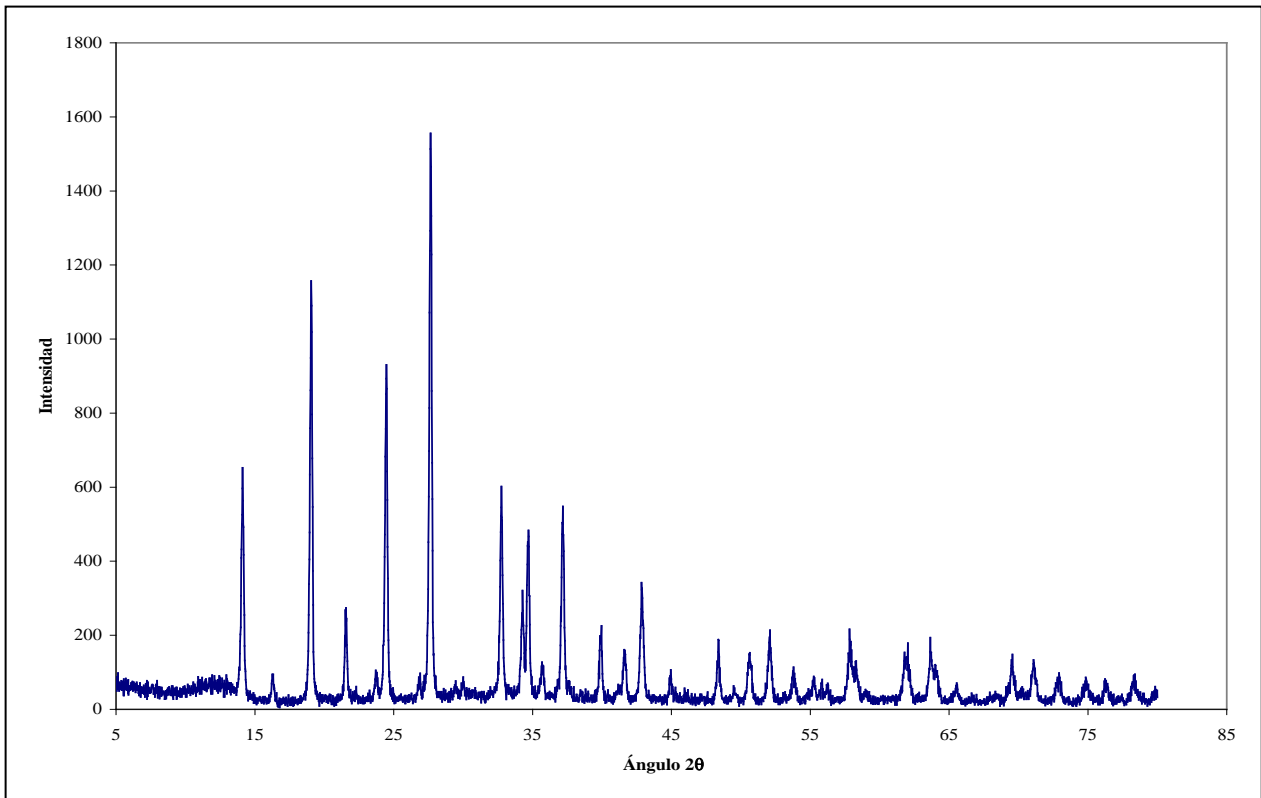


Figura 4.1 Difractograma de la zeolita cancrinita sódica-nitrada

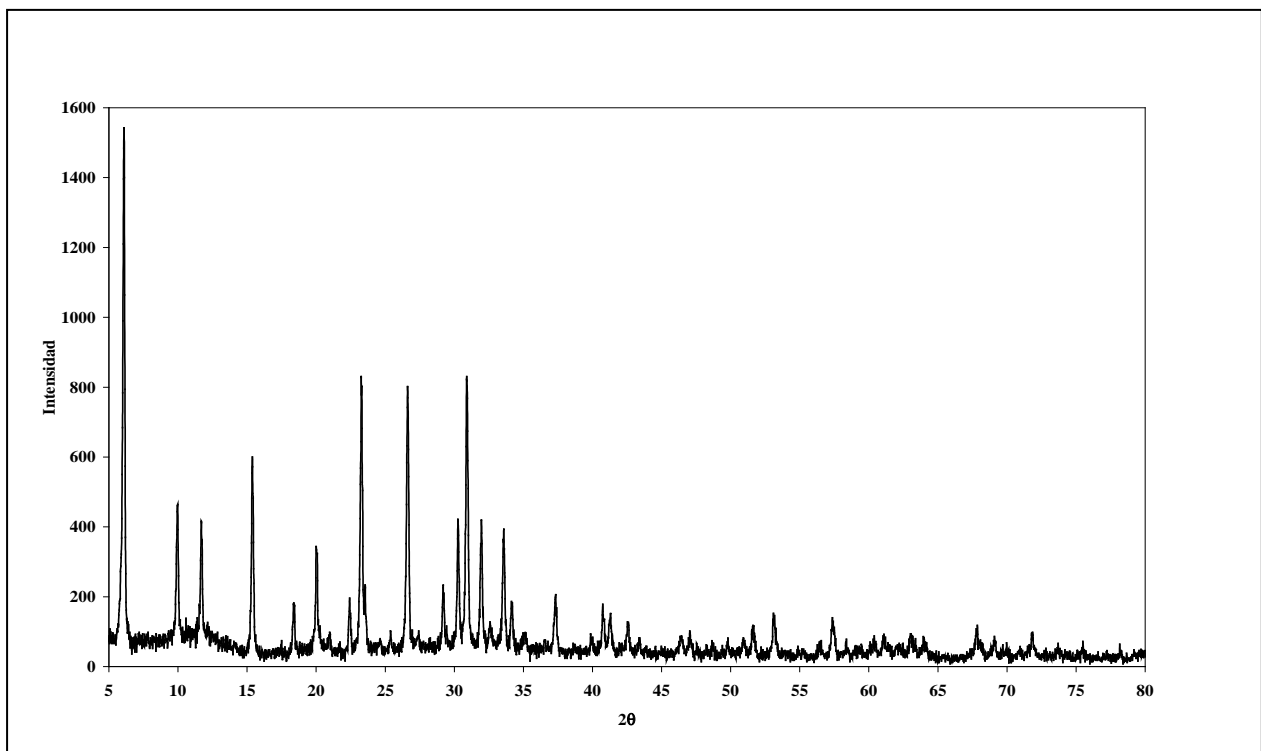


Figura 4.2 Difractograma de la zeolita X



▪ Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

A través del espectro IR mostrado en la figura 4.3 se puede deducir que la transformación de la zeolita X a zeolita cancrinita fue efectiva. Dicha transformación se hace evidente al apreciarse las bandas características de la cancrinita que se muestran a continuación (Tabla 4.2).

Tabla 4.2
Bandas IR características de la zeolita cancrinita [30]

Sólido	Grupo Funcional	Longitud de onda (cm ⁻¹)
Cancrinita	OH-	3650-3590
	H ₂ O	3600-3100
		1640-1615
	NO ₃	1380-1440
	Estiramiento simétrico	755-680
	Estiramiento asimétrico	1095/1035/1000/965
	Vibración simétrica T-O-T	770-755
Huella digital	800-400	

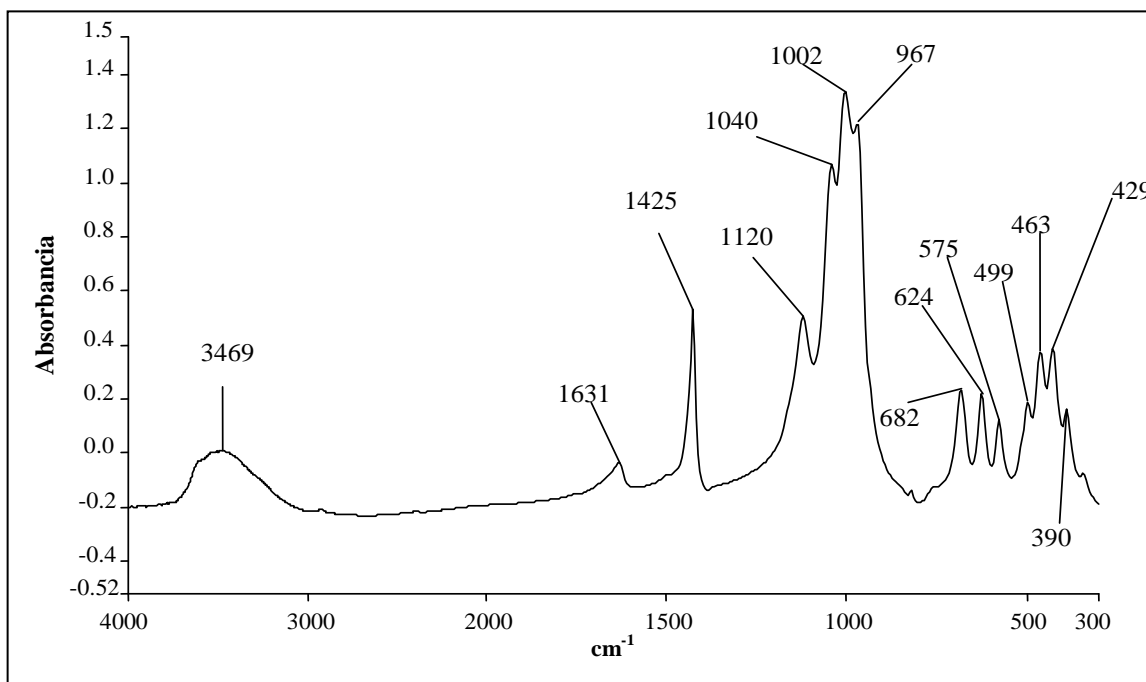


Figura 4.3 Espectro IR de la zeolita cancrinita sódica-nitrada

Adicionalmente en la figura 4.3 se observa que las bandas ubicadas a 3469 y 1631 cm^{-1} son producto del agua ocluida en la zeolita cancrinita. La banda ubicada a 1424 cm^{-1} es característica del grupo nitrato ocluido en el interior de la zeolita, mientras que las bandas simétricas ubicadas a 688 , 623 y 575 cm^{-1} son típicas de la cancrinita y son representativas de la huella digital de este sistema. Una comparación con el espectro de la figura 4.4 correspondiente a la zeolita X demuestra que es precisamente en la zona de 600 a 500 cm^{-1} donde las diferencias entre ambas zeolitas son más notables. Estas diferencias demuestran, al igual que los espectros DRX, que ocurrió la transformación de partida (zeolita X) al sólido de interés.

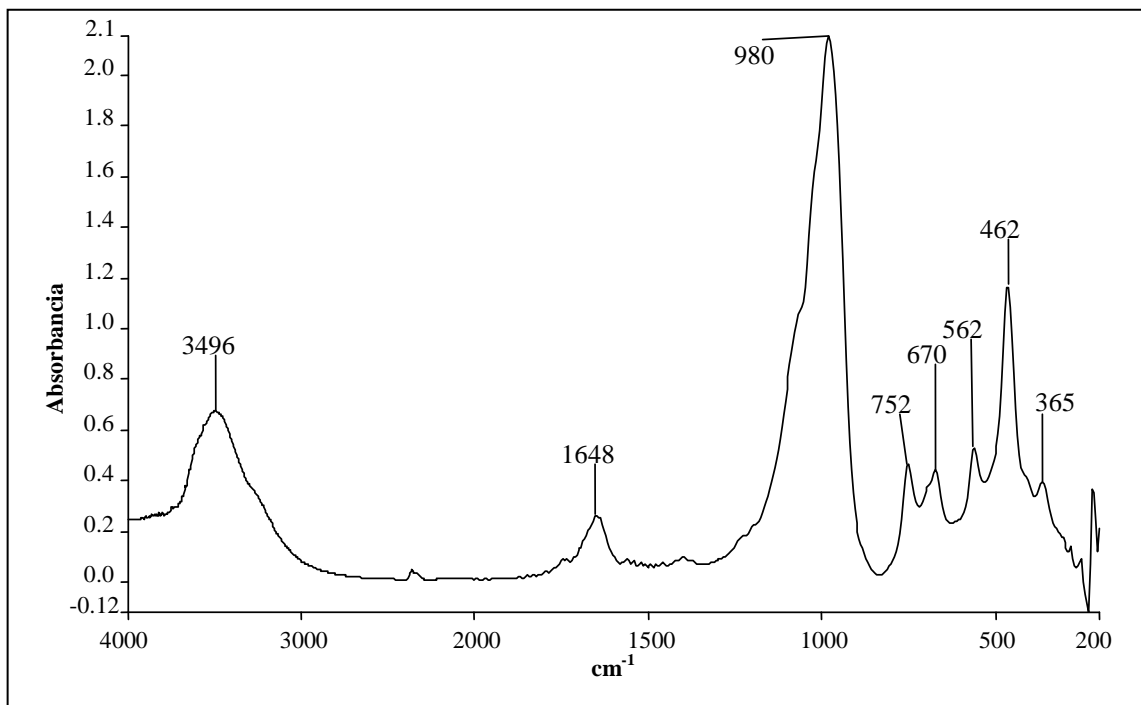


Figura 4.4 Espectro IR de la zeolita X

4.2 Intercambio iónico de la zeolita cancrinita y caracterización de los sólidos intercambiados.

La zeolita cancrinita sódica-nitrada [Na-Can], fue intercambiada con iones hierro (II) [Fe-Can], calcio (II) [Ca-Can] y magnesio (II) [Can-Mg], como se mencionó en el capítulo III y la metodología empleada fue la desarrollada por Linares^[33].



Se debe especificar que el proceso de intercambio no modificó la estructura de la zeolita cancrinita, por lo tanto no se analizaron estas muestras por DRX o espectroscopia de IR.

- **Análisis químico.**

El análisis químico permitió conocer las relaciones atómicas de los elementos que conforman cada uno de los sólidos obtenidos a través de sus respectivos porcentajes en peso (Tabla 4.3).

Se puede observar que la relación Si/Al para todos los sólidos estudiados fue cercana a la unidad, tal como se refleja en la bibliografía ^[9]. Este hecho particular indica la alternabilidad entre los átomos de Si y Al en la estructura. Para el caso de la muestra Ca-Can, la relación Si/Al encontrada fue un poco mayor, esta diferencia con respecto a las muestras anteriores, puede deberse a errores experimentales.

Por otra parte se observa que el contenido de sodio en las muestras Ca-Can y Fe-Can es menor en relación a la muestra patrón Na-Can. Este descenso en el contenido de este ion está relacionado con el proceso de intercambio y nos señala que el mismo, de alguna manera, fue efectivo ya que el contenido de sodio disminuyó mientras que el contenido de calcio o hierro aumentó. La técnica de absorción atómica no permite distinguir entre Fe (II) ó Fe (III), sólo señala el contenido de Fe total, pero tomando en cuenta las precauciones tomadas en el procedimiento experimental, descrito en el capítulo III, es seguro que el hierro intercambiado fuese Fe (II). Debido a elevado costo de estos análisis, y tomando en cuenta que la muestra Mg-Can no presentó buenos resultados en los ensayos de adsorción, éste no fue analizado con la técnica de análisis químico.



Tabla 4.3
Análisis químico y relación Si/Al de los elementos
que conforman los sólidos en estudio

Sólido	Porcentaje en peso (%p/p)					
	Na	Ca	Fe	Si	Al	[Si]/[Al]
Na-Can	20 ± 1	-----	-----	13,2 ± 0,5	16,1 ± 0,6	0,79
Fe-Can	9,4 ± 0,6	-----	1,4 ± 0,1	14,0 ± 0,3	14 ± 1	0,96
Ca-Can	15,4 ± 0,4	1,4 ± 0,1	-----	15,7 ± 0,2	11,8 ± 0,2	1,28

- **Área superficial**

En la tabla 4.4 se resumen los valores de área superficial específica para todos los sólidos en estudio. Para el caso de la zeolita X, ésta presenta una gran área superficial (631 m²/g) mientras que para las zeolitas cancrinita, sódica e intercambiada, el área superficial disminuye notablemente. Esta diferencia en áreas superficiales confirma que la transformación de zeolita X a cancrinita fue efectiva, tal como lo demostraran los difractogramas de rayos X y los espectros de infrarrojos.

La baja área superficial presentada por las zeolitas cancrinita se debe al bloqueo aniónico, iones nitratos, los cuales se ubican en los canales internos de las zeolitas, originando que el área superficial interna de la cancrinita este poco disponible, mientras que la superficie externa se encuentre a disposición. Por lo tanto todo el proceso de adsorción será en la superficie de la zeolita. Adicionalmente se pudo observar que el catión de intercambio (Ca (II) o Mg (II)), no afecta relativamente el área superficial del sólido, ya que los valores son muy semejantes entre ellos. Esto se debe al bloqueo de los poros producto de los aniones nitratos y no al acceso del



nitrógeno a través de los poros del sólido. Cabe mencionar que por desperfectos en el equipo, no fue posible determinar el área específica del sólido intercambiado con hierro, pero igualmente debe mencionarse que esto no presenta mayor gravedad pues al observar el descenso en las áreas de las cancrinitas con respecto a la zeolita X, es motivo suficiente para asegurar una transformación completa.

Tabla 4.4**Área superficial específica de los sólidos en estudio**

Sólido	BET (m ² /g)
Zeolita X	631
Na-Can	44
Mg-Can	29
Ca-Can	43

4.3 Influencia de la masa y tipo de catión en el proceso de adsorción de glucosa.

Al observar la figura 4.5 se puede apreciar la dependencia de la adsorción de glucosa con la masa del sólido utilizada y con el catión de intercambio. Para todos los casos, el porcentaje de adsorción de glucosa, determinado mediante la ecuación 3.5, se incrementa con la masa, este hecho está relacionado con la mayor disposición de superficie que estos sólidos pueden ofrecer. También se puede observar que al alcanzar un valor límite de masa (200 mg) la adsorción de glucosa ya no se ve incrementada. Existen dos causas que pudiesen originar este comportamiento, efectos difusionales o saturación de la superficie. Para el primer caso, la diferencia entre 200 y 500 mg a nivel de laboratorio es notable, por lo tanto no es descartable que el proceso de agitación no haya sido del todo efectivo, y la glucosa haya tenido dificultad para migrar hacia los sitios activos del sólido. En el otro caso, saturación de la superficie, tampoco está descartado, ya que como se había comentado el área superficial es baja, por lo tanto el proceso de saturación puede ser alto^[41]. En todo caso, una disminución de la masa implicaría un ahorro en la posible utilización de estos sólidos. Por lo tanto y



a juzgar por los resultados, 200 mg de estos sólidos es suficiente para alcanzar los máximos de adsorción.

En cuanto a la influencia del catión, se observa la preferencia del hierro (II) a la adsorción de glucosa en comparación con los otros cationes (sodio, calcio o magnesio).

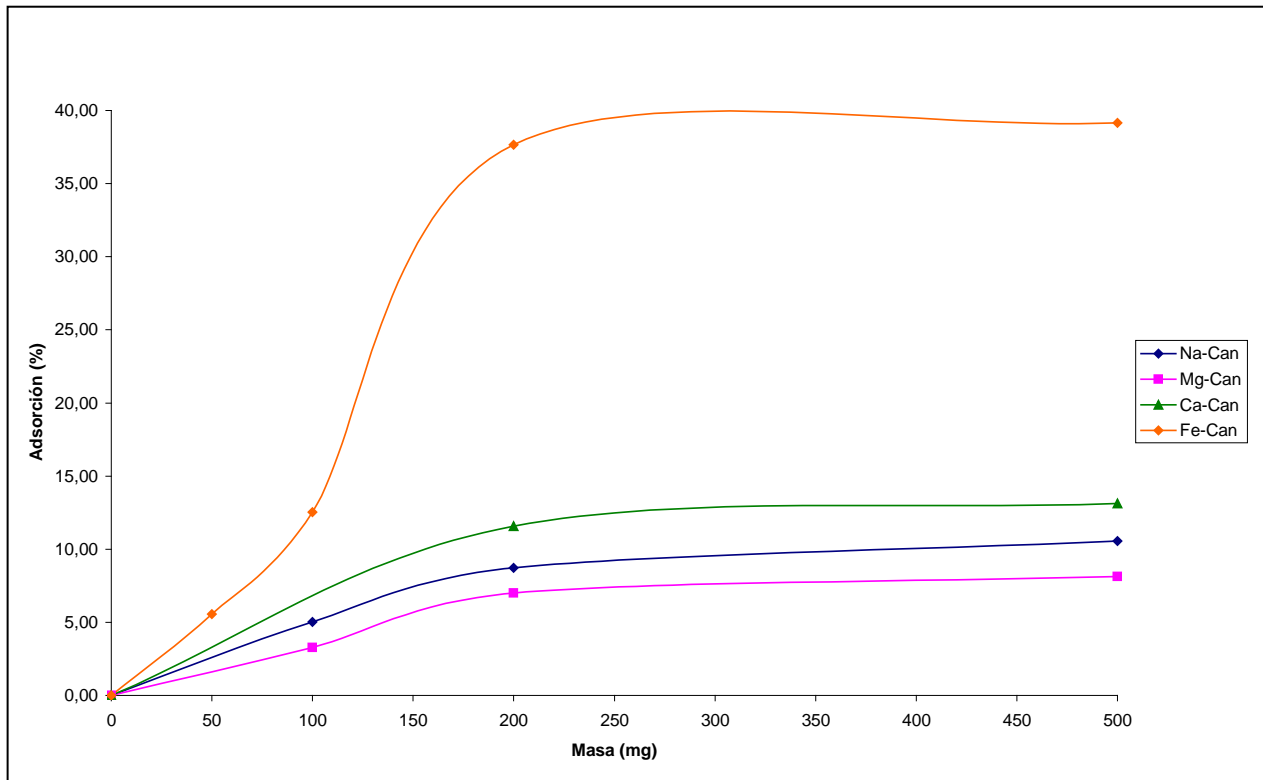
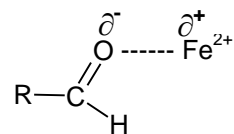


Figura 4.5 Influencia de la masa en la adsorción de glucosa

Esta preferencia ya ha sido reportada en la literatura [7] y puede deberse a un complejo hierro-glucosa el cual sería muy efectivo en el proceso de adsorción. No está muy claro como sería la estructura de este complejo, y lo más probable es que el grupo aldehído de la glucosa interactúe con el Fe (II) de la siguiente manera.



Complejo Hierro-Glucosa [7]



El rol de los cationes en la separación de mezcla de sacáridos ya ha sido reportado ^[39,40] utilizando zeolitas tipo X y Y. La coordinación preferida del calcio por la fructosa y del potasio por la glucosa ha sido ensayada exitosamente en la separación de glucosa/fructosa en zeolitas X. Otros azúcares como la manosa también ha sido separada de soluciones que contienen glucosa mediante zeolitas Y con bajo contenido de aluminio o zeolitas BaX, BaY, NaY o CaY. Para todos los casos anteriores la glucosa puede ser removida del sólido. Según Concepción-Rosabal ^[7] y col, la formación del complejo estable Fe-glucosa permitiría una fácil eliminación del azúcar teniendo el efecto terapéutico deseado.

Hacer una comparación de nuestros resultados, donde se utilizó zeolita cancrinita, con los resultados de Concepción-Rosabal ^[7] y col, utilizando zeolitas clinoptilolita, es compleja ya que estos últimos no reportan la concentración de glucosa utilizada, sin embargo el orden de adsorción de glucosa relacionada con el catión de intercambio fue semejante, es decir $Fe \gg Mg > Ca \approx Na$. Las diferencias de adsorción con nuestros resultados: $Ca > Mg$, puede estar asociado al tipo de zeolita utilizada

4.4 Influencia del tiempo en el proceso de adsorción de glucosa.

Con la finalidad de determinar la influencia del tiempo en el proceso de adsorción, se realizaron una serie ensayos, donde se estableció una cantidad única de masa para todos los sólidos en estudio (100 mg) y se procedió a variar el tiempo de contacto entre la solución de glucosa y los sólidos. Al determinar el porcentaje de adsorción de glucosa en función del tiempo (figura 4.6), se aprecia lo siguiente, en general la adsorción de glucosa sigue el comportamiento establecido, es decir el sólido con hierro es mucho más activo que el sólido con calcio, éste que la zeolita sódica, y ésta presenta mayor actividad que el sólido con magnesio, tal como sucedió durante la influencia de la masa en la adsorción de glucosa.

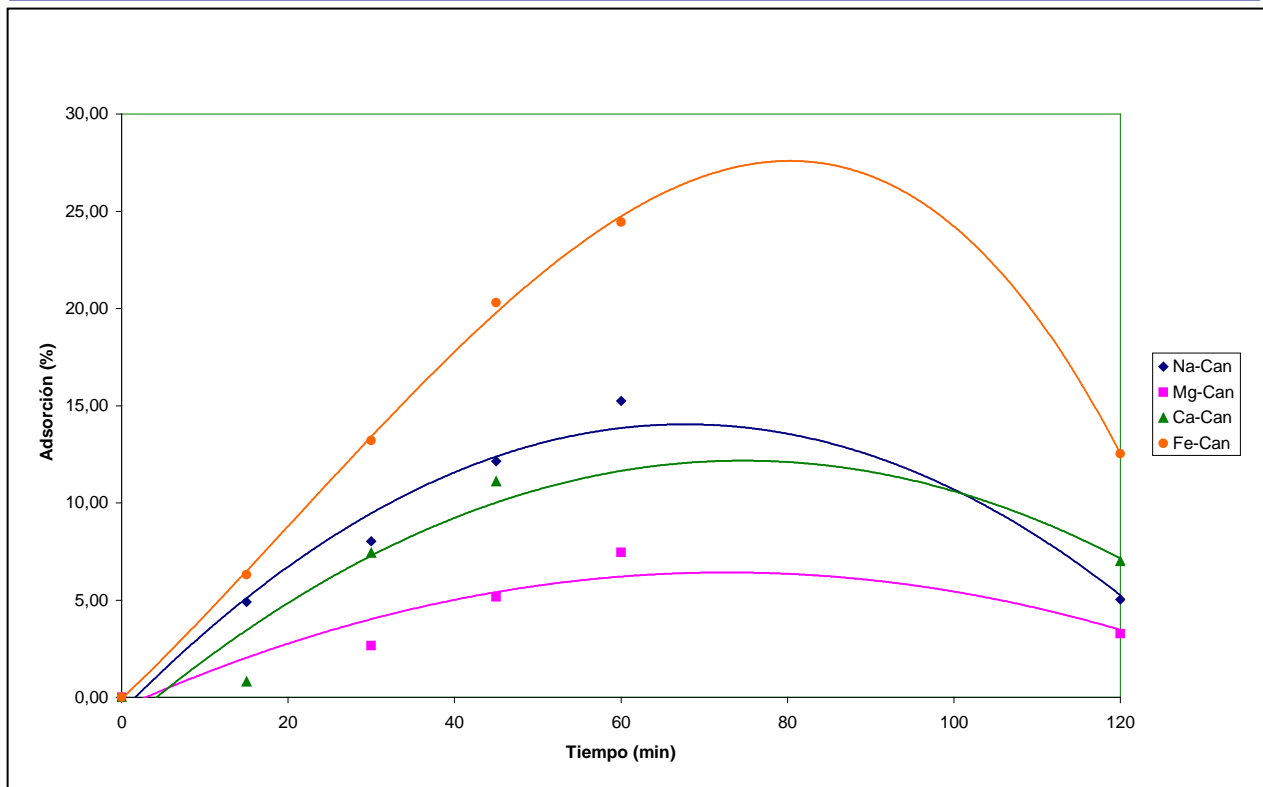


Figura 4.6 Influencia del tiempo de contacto en la adsorción de glucosa.

Adicionalmente se observa que la adsorción de glucosa aumenta con el tiempo de contacto hasta llegar a un tiempo límite (60 min), a partir de allí y hasta los 120 minutos de contacto la adsorción disminuye, una explicación para este comportamiento es que durante la primera hora, la glucosa ocupa los sitios preferenciales de las zeolitas, pero luego el agua desaloja a la glucosa ocupando estos sitios ^[9], produciendo entonces que la solución de glucosa sea más concentrada que la preparada al inicio de los ensayos, por lo que dicho aumento implica una disminución en el porcentaje de adsorción.

Afortunadamente los procesos digestivos alcanzan un promedio de una hora de reacción, en donde la adsorción de glucosa por parte de los sólidos estudiados es máxima. Estos resultados alientan el estudio realizado pudiéndose afirmar que las zeolitas tipo cancrinita constituyen una alternativa novel en el tratamiento de la hiperglicemia



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A continuación se presentan las conclusiones obtenidas una vez finalizada la investigación, así como también las recomendaciones planteadas para futuros estudios en la síntesis y aplicación de zeolitas tipo cancrinita como agente hipoglicemiante.

CONCLUSIONES

- ▶ La zeolita cancrinita sódica-nitrada no presentó fases colaterales y la transformación del sólido de partida (zeolita X) fue completa. Esta aseveración está basada en la caracterización efectuada: DRX, análisis químico, área superficial e infrarrojo
- ▶ De acuerdo al análisis químico y al análisis de área superficial específica realizado, el proceso de intercambio con iones Fe (II), Ca (II) y Mg (II), fue efectivo.
- ▶ El porcentaje de adsorción de glucosa aumentó al aumentar la masa de las zeolitas encontrándose un máximo a los 200 mg de las cancrinitas usadas.
- ▶ La zeolita intercambiada con Fe (II) presentó mayor adsorción de glucosa respecto a los otros sólidos. Siendo el orden de adsorción: Fe>>Mg>Ca≈Na.
- ▶ El porcentaje de adsorción de glucosa aumentó con el tiempo de contacto durante los primeros 60 minutos del ensayo, disminuyendo a partir de ese tiempo.
- ▶ Estas zeolitas pueden representar una alternativa importante como medicamento novel en la lucha contra la hiperglicemia.



RECOMENDACIONES

- ▶ Caracterizar la zeolita sintetizada mediante otras técnicas cristalográficas como microscopía electrónica de barrido a fin de conocer la morfología del sólido
- ▶ Realizar ensayos de adsorción de glucosa con un rango más amplio de cantidades y de tiempo con la finalidad de obtener un comportamiento más definido respecto a la adsorción de glucosa.
- ▶ Comparar el porcentaje de adsorción glucosa por parte de las zeolitas con un componente comercial, a fin establecer ventajas y/o desventajas en su aplicación.
- ▶ Realizar un análisis económico que permita conocer la factibilidad técnico-económica del desarrollo de fármacos hipoglicemiantes a base de las zeolitas estudiadas.
- ▶ Realizar ensayos de adsorción de glucosa in vivo, inicialmente en animales, y posteriormente en humanos, teniendo en cuenta las normas de las farmacopeas actuales, con el fin de determinar su efectividad en seres vivos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Microsoft Encarta (2005). Diabetes Mellitus. [Documento electrónico] [Consulta 2006, Mayo 02].
2. Grupo Diabetes de la SAMFYC. (2000) Fármacos orales en diabetes. [Página Web en línea] Disponible: <http://www.cica.es> [Consulta 2006, Mayo 02].
3. Colmenares, M. (2005). *Estudio de zeolitas tipo cancrinita como agentes hipocolesterolemicos*. Trabajo especial de grado sin publicación, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.
4. Brikgi, M. Ocanto, F. y otros. (2005). *Estudio de zeolitas A y cancrinitas intercambiadas con plata y/o cobre como posible bactericida*. Presentado en la sesion de Catálisis II del VII Congreso Venezolano de Química. Mérida, Venezuela
5. Sánchez, S (2002). *Estudio de zeolitas tipo cancrinita como posibles antiácido*. Trabajo especial de grado sin publicación, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela
6. Fleitas, A Derivet, M. y otros (2001). Efecto del glicolit sobre la adsorción de glucosa proveniente de una fuente de sacarosa. *Angiología y Cirugía Vascul* 2(1):10-5. La Habana, Cuba.
7. Concepción-Rosabal, B. y Rodríguez-Fuentes, G. (2000). Desarrollo y caracterización del principio activo zeolítico Fz: un adsorbente de glucosa. *Zeolitas* 19:47-50. La Habana, Cuba.
8. López, I Verdé, A y otros. (2000). Ungüento ZZ, antiséptico elaborado con una zeolita natural modificada. *Farmacia y Alimentos*. 17:37-41 La Habana, Cuba.

9. Giannetto, G.; Montes, A. y Rodríguez Fuente, G. (2000). *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*. Caracas, Venezuela. Innovación Tecnológica.
10. Smith, J. (1963) *Mineral Soc. Am., Spec. Pap.*, **1**, 263
11. Dyer, A. (1968). *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. Jhon Wiley & Sons LTD Great Britain.
12. Meier, W. *Molecular Sieves* (1968). Soc. Chem. Ind. London .**10**.
13. Meir, W. Olson, D. y Baerlocher, Ch. (2001) *Atlas of Zeolite Framework Types*. Elsevier, Amsterdam. Elsevier.
14. Grundy, H. y Hassan, I. (1982) *Canad. Mineral.* **20**, 239.
15. Ciencia para todos (1988) Zeolita una piedra que hierva. [Página Web en línea] Disponible: <http://www.omega.ilce.edu.mx:3000> [Consulta 2007, Enero 06].
16. Merlino, S. Mellini, M. Bonaccorsi, E. Pasero, M. Leoni, L y Orlandi, P. (1991). *Amer. Mineral.* **76**, 2003.
17. Lindner, G. Massa, W. y Reinen, D. J. (1995). *Solid State Chem.*, **117**. 386
18. Barrer, M. Beaumont, R y Colella, C. J. (1974). *Chem. Soc. Dalton Trans.* **934**.
19. Hassan, I. *Mineralogical Magazine*. (1996). **60**, 949.
20. Grundy, H. Hassan, I. *Canad. Mineral.* (1991). **29**, 377.
21. Hassan, I. Grundy, H. *Canad. Mineral.* (1984) **22**, 333.

22. Yamzin, I. y Emiraliyev, A. *Kritallografiya*. (1982). **36**.36.
23. Burton, A. Feuertein, M. Lobo, R. y Chan. J. *Microporous and Mesoporous Mater.* (1999). **30**, 293.
24. Andesina, T. Rastsvetaeva, R. K., Pobediskaya, E. A. y Khomyakov, A. P. (1998). *Kristallografiya*.
25. Weller, M. y Wong, G. *Solid State Ionics*. (1989). **32/33**. **430**.
26. Weller, M. J. Chem. Soc., Dalton. (2000). Trans. 427.
27. Barrer, R. Cole, J. y Villiger, H. J. Chem. Soc. (A). (1970). 1516.
28. Hermeler, G. Buhl, J. y Hoffmann, W. *Catalysis Today*. (1991). **8**, 415.
29. Zheng, K. Gerson, A. Addai-Mensah, J. y Smart, R. *Journal Crystal Growth*. (1997). **171**. 197.
30. Hackbarth, K. Fechtelkord, T. Stief, F. y Bulh, J. *Microporous and Mesoporous Mater.*(1999). **30**, 347.
31. Buhl, J. y Taake, C. *Studies in Surface Science and Catalysis*. (2001). **135**. 1
32. Linares, C. Madriz, S. Goldwasser, M. y Urbina de Navarro, C. *Studies in Surface Science and Catalysis*. (2001). **135**. 331.
33. Linares, C. (2001). *Un nuevo método en la síntesis de zeolitas tipo cancrinita*. Trabajo de ascenso no publicado. Universidad de Carabobo. Valencia.
34. D. Barham, P. Trinder; *Analyst* (1972).

35. Wikipedia (2007). Cristalografía de rayos X [Página Web en línea] Disponible: http://es.wikipedia.org/wiki/Cristalograf%C3%ADa_de_rayos_X [Consulta 2007, Enero 20].
36. Ergomix (2006) Espectroscopia de infrarrojo [Página Web en línea] Disponible: http://www.engormix.com/espectroscopia_infrarrojo_cercano_nir_s_articulos_577_BAL.htm [Consulta 2007, Enero 30].
37. El ergonomista (2005) Espectroscopia de absorción atómica [Página Web en línea] Disponible: http://www.elergonomista.com/tecnicas/absorcion.htm_BAL.htm [Consulta 2007, Enero 15].
38. Ciencia para todos (1988) Catálisis heterogénea. [Página Web en línea] Disponible: http://www.omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_8.htm [Consulta 2007, Febrero 1].
39. Goodman, W.H., Pat. 4707190 (1987)
40. Sherman, J.D and Chao, Ch. C. Pat. 4471114 (1989)
41. Buhl, J. y Taake, C. *Studies in Surface Science and Catalysis*. **135**. 1 (2001).

ANEXOS

ANEXO A
TABLAS DE DATOS Y RESULTADOS

✓ **INFLUENCIA DE LA MASA**

Absorbancia de la solución de glucosa: 0,07067 Adim

Tabla A.1
Absorbancia y porcentaje de adsorción de glucosa utilizando diferentes cantidades de la zeolita cancrinita sódica

Na-Can		
Masa (mg)	Absorbancia (adim)	Ads (%)
0	0,0000	0,00
100	0,06712	5,02
200	0,06451	8,72
500	0,06321	10,56

Tabla A.2
Absorbancia y porcentaje de adsorción de glucosa utilizando diferentes cantidades de la zeolita cancrinita intercambiada con magnesio (II)

Mg-Can		
Masa (mg)	Absorbancia (adim)	Ads (%)
0	0,0000	0,00
100	0,06836	3,27
200	0,06572	7,00
500	0,06492	8,14

Tabla A.3
Absorbancia y porcentaje de adsorción de glucosa utilizando
diferentes cantidades de la zeolita cancrinita intercambiada con calcio

Ca-Can		
Masa (mg)	Absorbancia (adim)	Ads (%)
0	0,0000	0,00
200	0,0625	11,56
500	0,0614	13,12

Tabla A.4
Absorbancia y porcentaje de adsorción de utilizando
diferentes cantidades de la zeolita cancrinita intercambiada con hierro

Fe-Can		
Masa (mg)	Absorbancia (adim)	Ads (%)
0	0,00000	0,00
50	0,06674	5,56
100	0,06182	12,52
200	0,04405	37,67
500	0,04301	39,14

✓ INFLUENCIA DEL TIEMPO

Tabla A.5
Absorbancia y porcentaje de adsorción de glucosa de la zeolita cancrinita sódica variando el tiempo de contacto.

Na-Can		
Tiempo (min)	Absorbancia (adim)	% Ads
0	0,0000	0,00
15	0,06721	4,90
30	0,0650	8,02
45	0,06209	12,14
60	0,0599	15,24
120	0,06712	5,02

Tabla A.6
Absorbancia y porcentaje de adsorción de glucosa de la zeolita intercambiada con magnesio variando el tiempo de contacto.

Mg-Can		
Tiempo (min)	Absorbancia (adim)	% Ads
0	0,0000	0,00
30	0,06879	2,66
45	0,06703	5,15
60	0,0654	7,46
120	0,06836	3,27

Tabla A.7
Absorbancia y porcentaje de adsorción de glucosa de la zeolita
intercambiada con calcio variando el tiempo de contacto.

Ca-Can		
Tiempo (min)	Absorbancia (adim)	% Ads
0	0,0000	0,00
15	0,07010	0,81
30	0,06542	7,43
45	0,06282	11,11
120	0,07250	7,00

Tabla A.8
Absorbancia y porcentaje de adsorción de glucosa de la zeolita
intercambiada con hierro variando el tiempo de contacto.

Fe-Can		
Tiempo (min)	Absorbancia (adim)	% Ads
0	0,0000	0,00
15	0,06621	6,31
30	0,06134	13,20
45	0,05633	20,29
60	0,05340	24,44
120	0,06182	12,52

CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE ADSORCIÓN DE GLUCOSA.

Empleando la ecuación 3.5 y sustituyendo los valores reportados en la tabla A.1 para una cantidad de 100 mg de zeolita cancrinita sódica, se tiene:

$$\% Ads = \left(\frac{0,07067 - 0,06712}{0,07067} \right) \times 100 \Rightarrow \% Ads = 5,02$$

De igual forma se procedió en los ensayos restantes.