

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

# **EVALUACIÓN DEL POTENCIAL DEL USO DE SILICATO DE SODIO Y ALÚMINA TRIHIDRATADA PRODUCIDOS EN EL PAÍS, PARA LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE BAJA RELACIÓN Si/Al**

Presentado ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los Brs. De Sousa R. Roberto J.  
Brs. Flores L. Lyanne G.  
Para optar al título  
De Ingeniero Químico

Caracas, 2015

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

# **EVALUACIÓN DEL POTENCIAL DEL USO DE SILICATO DE SODIO Y ALÚMINA TRIHIDRATADA PRODUCIDOS EN EL PAÍS, PARA LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE BAJA RELACIÓN Si/Al**

TUTORA ACADÉMICO: Profa. Adriana García

TUTORA ACADÉMICO: Profa. Carmen López

Presentado ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los Brs. De Sousa R. Roberto J.  
Brs. Flores L. Lyanne G.  
Para optar al título  
De Ingeniero Químico

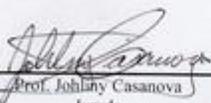
Caracas, Mayo de 2015

Caracas, 6 Mayo, 2015

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los bachilleres Lyanne Flores y Roberto De Sousa titulado:

**“EVALUACIÓN DEL POTENCIAL DE LA ALUMINA TRIHIDRATADA  
Y EL SILICATO DE SODIO NACIONAL, PARA LA SÍNTESIS DE  
ZEOLITAS DE BAJA RELACIÓN Si/Al”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que esto signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran **APROBADO**

 Prof. Johnny Casanova Jurado		 Ing. Albania Villarreal Jurado
 Prof. Cariben López Tutor Académico		 Prof. Adriana Garcia Tutor Académico

## DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a mi familia por el apoyo incondicional y la asombrosa paciencia que han tenido hacia mi durante el tiempo dedicado en este Trabajo Especial de Grado, le debo una mención especial a mi hermano que ha sido y por siempre será mi gran ejemplo a seguir como profesional pero sobretodo como persona. También he de agradecer a todos los amigos y profesores con los cuales me he topado durante estos años de formación profesional, gracias por sus consejos y enseñanzas, este logro también es para ustedes.

Roberto De Sousa

A Dios, por ayudarme a culminar con éxito mi carrera universitaria.

A mis padres por impulsarme cada día a ser mejor, mis triunfos siempre serán para ustedes.

A mi madrina por ser la segunda mamá que Dios me regaló

A mis amigos por ser mi segunda familia, más que amigos mis hermanos.

A mis hermanos para que mis logros lo tomen como ejemplo y mis derrotas como aprendizaje.

A Zodic por ser el mejor regalo que Dios me pudo dar, por llenarme de amor y ahora ser la estrella que desde el cielo me acompaña y protege.

Lyanne Flores Lozano

## AGRADECIMIENTOS

Primero que nada tengo que decir que fue un orgullo haber estudiado en la casa que vence la sombra, bajo este recinto he crecido como persona y he vivido varios de los mejores años de mi vida, sin duda es un lugar mágico, con un aura imperceptible que la hace única e incomparable, no hay mejor universidad en el mundo, pero por supuesto a un lugar le da vida su gente y aquí me he encontrado a personas de todas clases, con distintos gustos, pasiones, tradiciones, creencias religiosas, orígenes, todos estudiando bajo el mismo techo, es difícil encontrar un lugar donde exista tal choque cultural y de pensamientos, y a la vez nos respetamos los unos a los otros, aceptándonos como lo que somos, sin exigir nada de nadie, me llena de dicha haber tenido la oportunidad de crecer acá.

A la Prof. Carmen López y la Prof. Adriana García les debo una gran palabra de agradecimiento por la dedicación, el esmero, los consejos y correcciones, sin los cuales no se habría llevado a buen rumbo este trabajo. También agradezco la colaboración prestada por los profesores Andrés Rosales, María Rodríguez, Miguel Ríos, Johliny Casanova.

Mi familia ha sido mi piedra angular durante todo este proyecto, me ha dado todo el apoyo y soporte que se puede pedir, les debo todo a mi mamá y a mi hermana, sin ellas nunca hubiera alcanzado este logro, gracias por todo, espero algún día retribuirles todo lo que han hecho por mí. A mi hermano que aunque ya lamentablemente no está conmigo sé que es mi ángel de la guarda, siempre fuiste y seguirás siendo mi ejemplo a seguir, sé que estarías orgulloso de mí, por eso este logro está especialmente dedicado a ti.

A mi compañera y amiga Lyanne Flores le doy las gracias por todo el compromiso y ganas que le ha puesto a este trabajo y sobre todo por haber estado ahí por mí en las buenas y en las malas durante todo este tiempo (excepto cuando te ibas de viaje cada dos meses). A mis amigos de toda la vida Maurizio, Pedro, Guido y Andrés, que partieron a distintos lugares del mundo debido a la situación del país, les agradezco por

tantos años de amistad y por su apoyo durante todo este tiempo. A antiguos y nuevos amigos: Jorge, Gustavo, Majier, Carlos, Luis, Mariale, Diego, Rafael, Isabel, Francisco, Cesar, Guillermo, Juan, Sarah, José, Diana, Gerardo y algún otro que se me escapa en este momento, gracias de todo corazón por todos estos años de amistad sincera.

Roberto De Sousa

Ante todo quiero agradecer a la ilustre Universidad Central de Venezuela, mi alma mater que me hizo crecer tanto profesional y personalmente, sin duda fueron los mejores años de mi vida, donde por sus maravillosas instalaciones existieron momentos de alegría y tristeza haciéndome crecer como persona y aprender de la vida.

Quiero agradecer a mis tutoras, a la Profa. Carmen Milena López, gracias a su experiencia y conocimiento nos ayudó a materializar este Trabajo Especial de Grado, a la Profa. Adriana García, gracias por creer en nosotros y depositarnos su confianza, especialmente quiero agradecerle por su apoyo en el momento necesitado, ayudándome a confiar y a levantar el ánimo cuando creía que ya no había más nada que hacer.

A mis padres por apoyarme en todo lo que me propusiera, en hacerme creer cada día que puedo lograr lo que me proponga y más. Especialmente quiero agradecerte mamá por ser mi modelo a seguir, la mujer más fuerte del mundo, tendría que tener mil páginas para poder agradecerte todo lo que me has dado, este logro es tuyo también y más que nadie sin ti nada en la vida hubiese podido lograrlo, Te amo.

A mi compañero y mejor amigo Roberto De Sousa, realmente gracias por ser esa persona que me acompañó durante todo este trayecto, por ser quien aguantó mis alegrías y mi mal humor, no tengo palabras para describir lo feliz que me hace haberte tenido como compañero, aunque como siempre te dije “Eres el peor compañero del mundo” nada de esto hubiese sido igual sin ti, y si tuviera que volver a elegir al compañero del proyecto más pequeño hasta la tesis, sin duda serías tú la persona que vendría a mi mente. Gracias por ser mi ese hermano que la vida me regalo.

A los profesores que se convirtieron en base de mi formación universitaria, al prof. Luis Garcia, Humberto Kum y Anubis Perez, quienes con sus consejos me supieron guiar y obtener con éxito muchas de mis metas trazadas.

Gracias a mis amigos incondicionales, las personas que son la familia que Dios me permitió elegir, sin su apoyo cada día transcurrido en la universidad no hubiese sido tan maravilloso. Los que me vieron desde mi primer día de clases en ciencias Ana, David, Angela, Alejandro, Luis Eduardo, Fonny, Rafael, Sebastián (Eusebio), Diana, amistades que perduran hasta el día de hoy. Y los que me vieron evolucionar como persona y profesional en ingeniería Saritah, Angelica, Madeleine, Naivelis, Carlos, Majier, Isabel, Josue (Taco), Gerardo, Ronald (Ñacu), Will, Gabriel, Vicente, Juan Donis (Morocho), Andrew. Para dedicarle unas palabras a cada uno tendría que realizar otra tesis, sin embargo, estoy enteramente agradecida por las risas, llantos, consejos, amanecidas de días de estudio y de fiesta, hasta de resurrección. Dios me permitió conocerlos a cada uno de ustedes y tienen ese espacio especial en mi corazón para siempre, al igual que a mis compañeros de clases que me acompañaron y ayudaron durante el transcurso de mi carrera Diana, Edgar, Diego, Mariale, Rafael, Yoyne, Rosmely, Carlos Montaña, Sarabasti, Zore, Naly, Yessica, Arlinda, Luis Rodríguez, Luis Ramirez.

Y a esas personas que llenaron de amor mis días, que aunque ya no estén a mi lado me enseñaron grandes cosas de la vida.

¡Gracias a todos!

LOS AMO

Lyanne Flores Lozano

**De Sousa R., Roberto J.**

**Flores L., Lyanne G.**

## **EVALUACIÓN DEL POTENCIAL DEL USO DE SILICATO DE SODIO Y ALÚMINA TRIHIDRATADA PRODUCIDOS EN EL PAÍS, PARA LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE BAJA RELACIÓN Si/Al**

**Tutoras Académicas: Profa. Carmen López y Profa. Adriana García. Tesis.**

**Caracas, U.C.V Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 2015, 94**

**pp.**

**Palabras claves:** Zeolita A, Hidroxisadalita, Faujasita, Alúmina Trihidratada, Síntesis de Zeolita, Composición molar, Difracción de Rayos X, Zeolitas.

**Resumen:** En el presente trabajo se estudió la síntesis de zeolita de baja relación Si/Al, entre ellas las zeolitas tipo A, Hidroxisodalita y Faujasita. La síntesis de los sólidos se llevó a cabo partiendo de la mezcla de una solución de aluminato de sodio preparada a partir de alúmina trihidratada junto con una solución de silicato de sodio. El gel de síntesis fue sometido a un tratamiento hidrotérmico a 100°C, con tiempos de cristalización que variaron entre 1 y 36 horas, para algunas muestras se realizó un proceso de envejecimiento que duró 24 horas antes de proceder a la etapa de cristalización. Los sólidos resultantes fueron identificados por Difracción de Rayos X (DRX), determinando la capacidad de adsorción de agua para los tipos de zeolita que se obtuvieron con un mayor grado de pureza. Fue posible obtener una solución de aluminato de sodio utilizando una baja cantidad de soda cáustica y sin la necesidad de usar agua destilada. A partir de materiales de partida producidos en el país, se logró sintetizar las zeolitas de interés con alta pureza y cristalinidad, observándose un retardo en la cristalización, adjudicado a las impurezas presentes en la alúmina. El establecimiento de fases predominantes en un diagrama ternario de composición en base a los óxidos  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ , fue dependiente del contenido de  $\text{H}_2\text{O}$  de la mezcla y del tiempo de cristalización. La cristalización es más rápida a mayor relación  $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2$  y menor  $\text{H}_2\text{O/SiO}_2$ , en acuerdo con el mecanismo de cristalización en fase líquida. Para algunas síntesis fue necesario neutralizar la mezcla con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para alcanzar la composición molar deseada obteniendo zeolita tipo Cancrinita. El uso de agua filtrada o agua destilada para el proceso de lavado de los sólidos sintetizados, así como la presencia de impurezas en la alúmina, no afecta la capacidad de adsorción de agua de las fases zeolíticas sintetizadas.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

<b>CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN</b> .....	3
I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	3
I.2 OBJETIVOS .....	5
I.2.1 Objetivo General .....	5
I.2.2 Objetivos Específicos.....	5
<b>CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO</b> .....	6
II.1 ASPECTOS GENERALES SOBRE LAS ZEOLITAS .....	6
II.2 ZEOLITAS DE INTERES.....	7
II.3 SÍNTESIS DE ZEOLITAS .....	11
II.3.1 Parámetros químicos .....	12
II.3.2 Parámetros físicos .....	14
II.4 MECANISMO DE SINTESIS.....	17
II.5 TRABAJOS PREVIOS.....	19
<b>CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO</b> .....	31
III.1 MATERIALES DE PARTIDA .....	31
III.2 OBTENCIÓN DE LA SOLUCIÓN DE ALUMINATO DE SODIO .....	32
III.3 SINTESIS DE ZEOLITAS .....	33
III.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS .....	36
III.4.1 Difracción de rayos X (DRX): .....	36
III.4.2 Capacidad de adsorción de agua .....	39
<b>CAPÍTULO IV. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	40
IV.1 FORMACIÓN DE ALUMINATO DE SODIO.....	40
IV.2 EVALUACIÓN DE LA SUSTITUCIÓN DE LA FUENTE DE ALUMINIO EN SINTESIS DE ZEOLITA YA REALIZADAS .....	44
IV.3 VARIACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DE SÍNTESIS. 49	
IV.3.1 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE AGUA EN LA MEZCLA DE SINTESIS PARA LA FASE SÓLIDA OBTENIDA .....	51
IV.3.2 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE SiO <sub>2</sub> Y Na <sub>2</sub> O EN LA MEZCLA DE SÍNTESIS. ....	56
IV.4 INFLUENCIA DE LA NEUTRALIZACIÓN DEL GEL DE SÍNTESIS. ..	60

IV.5	EFFECTO DEL AGUA FILTRADA COMO AGUA DE LAVADO DE LOS SÓLIDOS SINTETIZADOS .....	67
IV.6	EFFECTO DEL TIEMPO DE CRISTALIZACIÓN PARA LAS FASES ZEOLITICAS PURAS SINTETIZADAS. ....	69
IV.7	REPRESENTACION DEL DIAGRAMA DE COMPOSICIÓN TRIANGULAR DE LAS SINTESIS REALIZADAS.....	82
IV.8	CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS.....	84
<b>CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....</b>		<b>87</b>
V.1	CONCLUSIONES .....	87
V.2	RECOMENDACIONES.....	90

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1 Forma esquemática de la estructura de las zeolitas. (Masoudian, 2013)...	8
Figura N° 2 Estructura zeolita A, a) vista frontal y b) vista en perspectiva.....	9
Figura N° 3 Estructura zeolita Hidroxisodalita, a) vista frontal y b) vista en perspectiva.....	10
Figura N° 4 Estructura zeolita Faujasita, a) vista frontal y b) vista en perspectiva ....	10
Figura N° 5 Principales factores que influyen en la síntesis de zeolitas. (Zaaraour, 2013) .....	11
Figura N° 6: Diagrama ternario donde se evidencian diferentes tipos de zeolitas. (Breck, 1973).....	13
Figura N° 7 Proceso de cristalización (Cundy y Cox, 2005) .....	16
Figura N° 8 Pasos involucrados en la síntesis de la zeolitas: Primera fase amorfa(a) Segunda fase amorfa(b) Producto cristalino (c) (Cundy y Cox, 2005).....	18
Figura N° 9 Diagrama ternario donde se evidencian diferentes tipos de zeolitas. (Duncan y col, 1998).....	22
Figura N° 10 Patrón de DRX de la zeolita LTA hidratada (Treacy y Higgins, 2001)	36
Figura N° 11 Patrón de DRX de la zeolita HSOD (Gómez, 2001).....	37
Figura N° 12 Patrón de DRX de la zeolita FAU (Treacy y Higgins, 2001).....	37
Figura N° 13 Soluciones de aluminato preparadas variando la cantidad de soda caustica.....	41
Figura N° 14 Variación de la cantidad de Soda Caustica vs Temperatura de disolución.....	42
Figura N° 15 Variación de la cantidad de agua vs Temperatura de disolución. ....	44
Figura N° 16 Patrones de DRX de los sólidos (a) Síntesis N°1 de la tabla N°8 y (b) zeolita A obtenida en la referencia “García y col. (2013).....	45
Figura N° 17 Patrones de DRX de los sólidos (a) Síntesis N°2 de la tabla N°8 y (b) Zeolita Faujasita (García y col. 2013).....	46
Figura N° 18. Patrones de DRX de los sólidos (a) Síntesis N°3 de la tabla N°8 y (b) zeolita Hidroxisodalita (Contreras y Rondón, 2014). ....	46

Figura N° 19 Patrón de DRX de alúmina trihidratada de CVG Bauxilum e Hidróxido de aluminio de Aldrich.....	48
Figura N° 20 Comparación de patrones de DRX del sólido de la síntesis N°19. ....	51
Figura N° 21 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 5.....	52
Figura N° 22 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 15.....	52
Figura N° 23 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 9.....	53
Figura N° 24 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 10.....	53
Figura N° 25 Patrón de DRX resultante de la síntesis 16. ....	54
Figura N° 26 Patrón de DRX resultante de la síntesis 19. ....	54
Figura N° 27 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 20.....	55
Figura N° 28 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 8.....	56
Figura N° 29 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 21.....	57
Figura N° 30 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 12.....	59
Figura N° 31 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 6.....	61
Figura N° 32 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 7.....	61
Figura N° 33 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 11.....	61
Figura N° 34 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 13.....	62
Figura N° 35 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 14.....	62
Figura N° 36 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 17.....	62
Figura N° 37 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 18.....	63
Figura N° 38 Estructura zeolita cancrinita .....	63
Figura N° 39 Esquema de evolución de síntesis para zeolita cancrinita. (Castellanos, 2013) .....	65
Figura N° 40 Comparación de patrones de DRX de los sólidos de las síntesis 11 y 4. ....	66
Figura N° 41 Comparación de patrones de DRX de los sólidos de las síntesis 14 y 14(N). ....	67
Figura N° 42 Patrón de DRX resultante de los sólidos de la síntesis 3 a) 1 hora de cristalización, b) 2 horas de cristalización, c) 4 horas de cristalización, d) 8 horas de cristalización .....	72

Figura N° 43 Evolución de la formación de zeolita A con respecto al tiempo. ....	73
Figura N° 44 Patrón de DRX resultante de los sólidos de la síntesis 4 a) 4 horas de cristalización, b) 8 horas de cristalización, c) 16 horas de cristalización, d) 24 horas de cristalización.....	75
Figura N° 45 Evolución de la formación de zeolita HSOD con respecto al tiempo. ..	76
Figura N° 46 Patrón de DRX resultante de los sólidos de la síntesis 19(e) con 24 horas de envejecimiento a) 8 horas de cristalización, b) 16 horas de cristalización, c) 20 horas de cristalización, d) 24 horas de cristalización.....	78
Figura N° 47 Evolución de la formación de zeolita Faujasita con envejecimiento con respecto al tiempo. ....	79
Figura N° 48 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 19 a 4 horas de cristalización .....	80
Figura N° 49 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 19 a 8 horas de cristalización .....	80
Figura N° 50 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 19 a 12 horas de cristalización .....	80
Figura N° 51 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 19 a 18 horas de cristalización .....	81
Figura N° 52 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 19 a 36 horas de cristalización .....	81
Figura N° 53 Evolución de la formación de zeolita Faujasita sin envejecimiento con respecto al tiempo. ....	82
Figura N° 54 Diagrama triangular con todas las composiciones ensayadas. ....	83
Figura N° 55 Capacidad de adsorción de agua de las muestras analizadas. ....	85
Figura N° 56 Diagrama triangular a) porcentaje H <sub>2</sub> O entre 95% y 96%. b) porcentaje H <sub>2</sub> O entre 87% y 91%, variando el tiempo de cristalización para ambos casos.....	105
Figura N° 57 Diagrama triangular de tiempo de cristalización a 24 horas y diferente porcentaje H <sub>2</sub> O.....	105
Figura N° 55 Diagrama triangular de tiempo de cristalización entre 16 y 24 horas y %H <sub>2</sub> O entre 87% y 91%.....	106

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1. Características de las zeolitas A, X, Hidroxisodalita e Y. (Database of Zeolite Structure, 2008). .....	8
Tabla N° 2. Características de las zeolitas 3A, 4A y 5A. (Sigma Aldrich, 2013).....	9
Tabla N° 3. Características de las zeolitas 10X, 13X, NaY y KY. (Sigma Aldrich, 2013) .....	11
Tabla N° 4. Condiciones de síntesis ensayadas por Bayati y Colaboradores (2008)..	23
Tabla N° 5. Condiciones de síntesis Htun y colaboradores (2012).....	27
Tabla N° 6. Características más importantes de la materia prima.....	31
Tabla N° 7. Experiencias para la preparación de la solución de Aluminato de Sodio	33
Tabla N° 8. Composición molar de las mezclas de síntesis para las experiencias a reproducir de trabajos anteriores. ....	34
Tabla N° 9. Materiales de laboratorio a utilizar en cada síntesis .....	35
Tabla N° 10. Condiciones de síntesis utilizadas para explorar el desempeño de los materiales nacionales en la síntesis de zeolitas A, FAU e HSOD. ....	50
Tabla N° 11. Pares de síntesis con relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ variable. Para cada par se mantiene el tiempo de cristalización y las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ .....	57
Tabla N° 12. Resultados de experiencias realizadas con neutralización.....	60
Tabla N° 13. Valores de conductividad para el agua destilada, filtrada y de servicio. (Grand Valey State University, 2014).....	68
Tabla N° 14. Variación del tiempo de cristalización de las muestras N°3, N°4, N°19 y N°19(e).....	70
Tabla N° 15. Parámetro de celda, error asociado y relación Si/Al para la zeolita tipo faujasita. ....	84
Tabla N° 16. Variación del contenido de soda caustica presente en la preparación del aluminato de sodio. ....	102
Tabla N° 17. Variación del contenido de agua presente en la preparación del aluminato de sodio. ....	102

Tabla N° 18. Porcentaje molar de $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , % de $\text{H}_2\text{O}$ y el tiempo de cristalización. ....	104
Tabla N° 19. Datos de las muestras seleccionadas para realizar el estudio de capacidad de adsorción de agua. ....	109

## INTRODUCCIÓN

El presente Trabajo Especial de Grado, tuvo como finalidad el estudio de la síntesis zeolitas de baja relación Si/Al a partir de materia prima nacional, particularmente las Zeolitas A, Hidroxisodalita y Faujasita. Este estudio forma parte de un proyecto de investigación desarrollado en la Universidad Central de Venezuela, por las Facultades de Ingeniería y Ciencias. El objetivo principal del trabajo fue la obtención de las zeolitas mencionadas a partir de materiales de partida producidos en Venezuela, evaluando la influencia de la composición de la mezcla de síntesis expresada en base a las relaciones molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ , en la fase zeolítica resultante. La naturaleza de los materiales de partida es uno de los factores más influyentes en la síntesis de zeolitas, además de la composición de la mezcla, temperatura y tiempo de cristalización. En trabajos anteriores se ha comprobado la factibilidad de obtener las zeolitas de interés a partir de soluciones alcalinas de silicato y aluminato de sodio, los cuales sirvieron de punto de partida para ensayar un intervalo más amplio de condiciones de síntesis, con el objetivo de determinar los intervalos de composición requeridos para cada fase, además del efecto del tiempo de cristalización para una composición de mezcla determinada.

Una de las principales aplicaciones de las zeolitas especialmente las de baja relación Si/Al, es como adsorbentes de contaminantes en corrientes gaseosas tales como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  o  $\text{CO}_2$  entre otros. Esta propiedad las hace un adsorbente ideal para la deshidratación de gas natural, que constituye un proceso clave en el tratamiento de esta fuente de energía tan importante en Venezuela, dada la gran cantidad de reservas existentes en el país y las amplias aplicaciones de este material. De este modo, el trabajo planteado contribuye en primer lugar al conocimiento del proceso de síntesis de las zeolitas de interés, así como al establecimiento de una metodología de síntesis que será aplicada en trabajos posteriores sobre síntesis a mayor escala de las zeolitas que permita la obtención de adsorbentes con aplicaciones para la deshidratación de gas natural.

Para cumplir con los objetivos planteados en este trabajo se presenta una estructura organizada por capítulos. En el primer capítulo se trata sobre los fundamentos de investigación, el cual está conformado por el planteamiento del problema, los antecedentes pertinentes y los objetivos generales y específicos planteados. El segundo capítulo está compuesto por el marco teórico donde se aclaran y se definen todos los conceptos y fundamentos relacionados al trabajo de investigación. El tercer capítulo contiene el marco metodológico donde se explica de forma detallada y concisa cada uno de los pasos a seguir para llevar a cabo de forma satisfactoria los objetivos planteados. El cuarto capítulo contiene los resultados de cada uno de los estudios realizados con su discusión respectiva. El quinto capítulo contiene las conclusiones y recomendaciones pertinentes basadas en los resultados obtenidos. Finalmente se listan las referencias bibliográficas utilizadas y se anexan algunos cálculos tipos de interés.

# CAPÍTULO I

## FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

### I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El gas natural es visto en la actualidad como una de las principales y más relevantes fuentes de energía. Venezuela cuenta con grandes reservas probadas de éste recurso; alcanzado los 197 MMMPC (Miles de millones de Pies Cúbicos) (PDVSA, 2014), siendo el octavo país a nivel mundial y el primero de América Latina con reservas probadas de este recurso (OPEC, 2014). El gas de los yacimientos asociados al crudo a boca de pozo posee un alto contenido de contaminantes que elevan considerablemente los costos de procesamiento. Un contaminante muy común del gas es el vapor de agua que puede ocasionar corrosión, taponamientos causados por congelación en procesos criogénicos o por formación de hidratos, como consecuencia altera la pureza y las especificaciones exigidas por la normas Gaceta oficial de la República Bolivariana de Venezuela N°38.771 para el procesamiento y manejo del gas para evitar estos inconvenientes, el proceso de deshidratación del gas se hace indispensable.

Para alcanzar los requerimientos finales de la gaceta oficial, los tamices moleculares como las zeolitas de baja relación Si/Al son los sólidos indicados, debido a sus propiedades hidrofílicas. Estos tamices no son producidos en el territorio nacional, a pesar de requerir grandes cantidades de adsorbentes para el procesamiento del gas natural, de modo tal, que se ha tenido la necesidad de importar cerca de 300.000 Ton/año de zeolitas, generando costos aproximadamente de 210.000.000 \$/año (Arias y col., 2014).

La síntesis de zeolitas en general, ha sido y es un tema bastante tratado en la bibliografía. Particularmente la síntesis de zeolita de baja relación Si/Al (Zeolita tipo A y Faujasita), ha sido investigada por muchos autores, existiendo una notable cantidad de publicaciones relativas al tema. Sin embargo, estos trabajos generalmente no aportan todos los detalles relacionados a la preparación de la zeolita, dificultando su reproducibilidad. Adicionalmente, dado que se ha demostrado la alta influencia de los

materiales de partida con respecto al resultado de la síntesis, surge la necesidad de estudiar las síntesis de una determinada fase, a partir de materiales iniciales específicos, a fin de determinar la influencia de ciertos parámetros que se consideran fundamentales para definir de forma lógica y precisa la metodología a desarrollar.

Recientemente, en la Escuela de Ingeniería Química, conjuntamente con la Escuela de Química (Facultad de Ciencias) de la UCV, se ha venido desarrollando un proyecto para la obtención de adsorbentes aplicables en la deshidratación del gas natural. En dicho proyecto (Gallardo y Col, 2013), se logró obtener zeolitas tipo A, Faujasita e Hidroxisodalita a partir de una fuente de silicio nacional y una fuente de aluminio importada, con bajos tiempos y bajas temperaturas de cristalización (Yáñez, 2013). Adicionalmente se han realizado estudios sobre la evaluación técnica y económica del proceso de producción de la zeolita a nivel industrial (Arias y colaboradores, 2014), donde se ha determinado que el requerimiento de agua destilada para el proceso de producción representa un gasto importante sobre los costos de operación que pueden alcanzar o superar la inversión inicial.

En base a lo expuesto anteriormente, se plantea el presente trabajo de síntesis de zeolitas, partiendo de materiales producidos en el país y de grado técnico, con lo que se espera disminuir los costos de producción en una eventual producción a escala comercial de estas zeolitas. Además se explora un mayor intervalo de condiciones de síntesis para las zeolitas de interés, haciendo especial énfasis en mezclas de partida que involucren un menor contenido de agua, ya que se ha estimado que el costo de agua representa un factor muy importante en el costo de producción del material (Arias y col, 2014).

## **I.2 OBJETIVOS**

### **I.2.1 Objetivo General**

Evaluar el potencial del silicato de sodio y alúmina trihidratada producidos en el país, para la síntesis de zeolitas de baja relación Si/Al.

### **I.2.2 Objetivos Específicos**

1. Determinar las condiciones de formación del aluminato de sodio a partir de alúmina trihidratada
2. Evaluar la sustitución de la fuente de aluminio en síntesis ya realizadas.
3. Establecer la influencia del contenido de agua en la mezcla de síntesis en la fase sólida obtenida.
4. Establecer la influencia del contenido de  $\text{SiO}_2$  y de  $\text{Na}_2\text{O}$  sobre el resultado de la síntesis
5. Evaluar la influencia de la neutralización del gel de síntesis con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
6. Evaluar el efecto del uso del agua de servicio como agua de lavado de los sólidos sintetizados.
7. Determinar la cinética de cristalización para las fases zeolíticas puras sintetizadas.
8. Determinar el diagrama de composición triangular en base a los óxidos de Si, Na y Al, de las síntesis realizadas, a fin de establecer el dominio de composición de las fases zeolíticas resultantes.
9. Caracterizar los sólidos preparados mediante diferentes técnicas, a fin de determinar las propiedades de los mismos.

## CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

### II.1 ASPECTOS GENERALES SOBRE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas han sido definidas como aluminosilicatos cristalinos microporosos, naturales o sintéticos, compuesto por tetraedros  $TO_4$ , constituidos por un átomo central (Si o Al) los cuales se encuentran unidos por átomos de oxígeno. Estas zeolitas poseen una fórmula química de celda unitaria que puede escribirse de la siguiente manera:



Donde x, m y n son números enteros correspondientes al número de átomos presentes en la celda unitaria y Me es un catión metálico alcalino o alcalino-terreo de valencia n. La estructura tetraédrica del  $SiO_2$  posee una carga neta neutra, mientras que la estructura del  $AlO_2$  produce un desbalance de carga que debe solventarse mediante la presencia de un catión (Me), al cual debido a su función se le denomina catión de compensación. Esto se evidencia de la siguiente manera:



Posteriormente la definición de zeolita fue ampliada a la combinación tridimensional de tetraedros  $TO_4$  (T= Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co,...) incluyendo de este modo composiciones distintas a los aluminosilicatos. La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en los cuales se encuentran los eventuales cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa.

Un parámetro importante a considerar es la relación Si/Al de las zeolitas, esta relación viene dada por la unión de tetraedros. Dependiendo de la combinación se obtendrán distintos tipos de zeolitas y definirán su área de aplicación, destacando entre ellas la catálisis, intercambio iónico y procesos de adsorción.

En el presente Trabajo Especial de Grado se tuvo como base estudiar la aplicación de la zeolita como adsorbente, donde se requiere una baja relación Si/Al, ya que, la naturaleza hidrofílica/hidrofóbica de las zeolitas bajo esta relación las hace adsorbentes selectivos. Estas poseen una estructura microporosa bien definida que las hace un verdadero tamiz molecular, además, la diferencia de tamaño de poro y forma limita la transferencia de masa a ellos, pues, solo podrán ingresar o salir del espacio intracristalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía de acuerdo al tipo de zeolita (Giannetto, 1990).

## **II.2 ZEOLITAS DE INTERES**

Existe una amplia variedad de zeolitas, particularmente las zeolitas A, X, Y e Hidroxisodalita son de interés debido a que presentan una baja relación Si/Al. Estos tres tipos de zeolita tienen en común la unidad poliédrica de construcción denominada caja  $\beta$  o caja sodalítica, tal como se muestra en la Figura N°1. La diferencia entre las tres estructuras zeolíticas, radica en el modo de conexión de las cajas sodalíticas que las constituyen.

En el caso de la zeolita A, las cajas sodalíticas se unen por la cara cuadrada mediante la unidad secundaria de construcción D4R o anillo doble de cuatro miembros. La unión de 8 cajas sodalíticas mediante unidades D4R constituye la estructura de la zeolita A. Por otra parte, en la estructura de la sodalita, las 8 cajas sodalíticas se unen directamente por la cara cuadrada. En la estructura de las zeolitas tipo Faujasita, las cajas sodalíticas se unen por la cara hexagonal, mediante unidades secundarias de construcción constituidas por anillos dobles de 6 miembros como D6R. En la Figura N°1, se representa los modos de construcción descritos, y en la Tabla N°1 se resumen las principales características de las zeolitas consideradas.

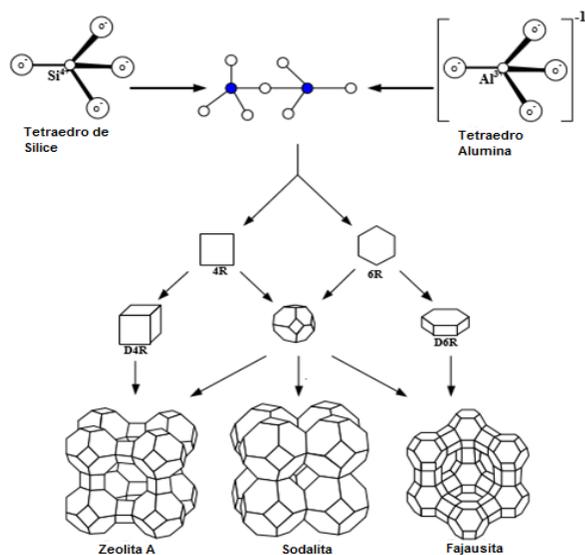


Figura N° 1 Forma esquemática de la estructura de las zeolitas. (Masoudian, 2013).

Tabla N° 1. Características de las zeolitas A, X, Hidroxisodalita e Y. (Database of Zeolite Structure, 2008).

Características	Zeolita A	Zeolita X	Zeolita Hidroxisodalita	Zeolita Y
Relación Si/Al	1	1-1,5	1	1,5-3
Diámetro de poro (Å)	4,21	7,35	~ 2,7	8
Diámetro de cavidad (Å)	11,05	11,24	6,32	11,24
Porcentaje de adsorción de agua en peso (%)	22,2	25,87	7,17	25,33
Fórmula de celda unitaria.	Na <sub>12</sub> [SiO <sub>2</sub> ] <sub>12</sub> [AlO <sub>2</sub> ] <sub>12</sub> 27H <sub>2</sub> O	Na <sub>86</sub> [SiO <sub>2</sub> ] <sub>106</sub> [AlO <sub>2</sub> ] <sub>86</sub> 260H <sub>2</sub> O	Na <sub>8</sub> [SiAlO <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O 0 < n ≤ 4	Na <sub>55</sub> [SiO <sub>2</sub> ] <sub>137</sub> [AlO <sub>2</sub> ] <sub>55</sub> .240H <sub>2</sub> O

La estructura de la zeolita A observada en la Figura N°2 conforma una estructura poliédrica, la cual encierra una cavidad llamada “supercaja α” o cavidad a la cual se accede por 8 átomos de oxígeno como una abertura de poro. Este diámetro limita el acceso a moléculas de diámetros cinéticos inferiores a 4,2Å, como son los alcanos

lineales, el agua, el dióxido de carbono, entre otros. Por otro lado, debido a la posición que ocupan los cationes en la estructura zeolítica, el diámetro efectivo del poro puede variar dependiendo del tipo de catión de compensación, dando así una variedad de zeolitas dentro de las Zeolitas tipo A, como lo son las del tipo 3A, 4A y 5A (Gianetto, 1990), esto se indica con más detalle en la Tabla N°2.

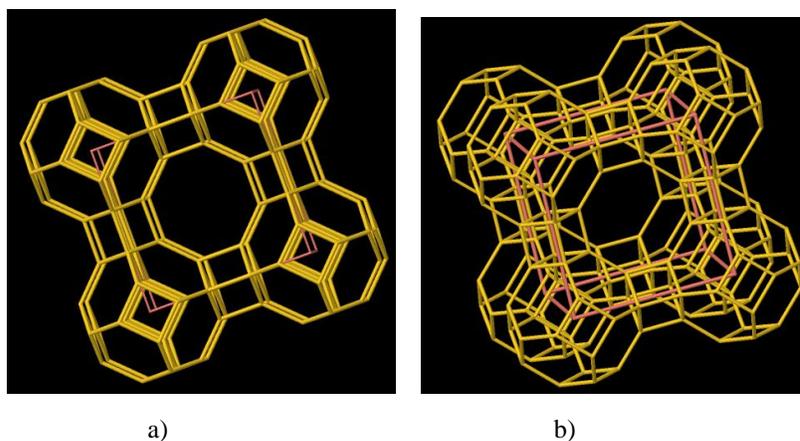


Figura N° 2 Estructura zeolita A, a) vista frontal y b) vista en perspectiva

Tabla N° 2. Características de las zeolitas 3A, 4A y 5A. (Sigma Aldrich, 2013)

Tipo de Zeolita	Catión de Compensación	Diámetro de Poro	Aplicación
3A	K <sup>+</sup>	3Å	Deshidratación de hidrocarburos insaturados. Secado de líquidos polares como el etanol y el metanol. Adsorción de moléculas como el NH <sub>3</sub> y H <sub>2</sub> O.
4A	Na <sup>+</sup>	4Å	Deshidratación estática en sistemas cerrados de líquido o gas. En el empaque de drogas, componentes eléctricos y ciertos compuestos químicos. Adsorción de moléculas como SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
5A	Ca <sup>2+</sup>	5Å	Separación de parafinas ramificadas e hidrocarburos cíclicos. Remoción de CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S y mercaptantes del gas natural. Permite la adsorción de moléculas como nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , nC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> OH, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .

La zeolita Hidroxisodalita debido a su pequeño tamaño de abertura o poro ~ 2,7 Å (Figura N°3), en comparación a la demás zeolitas, puede ser un candidato ideal en la separación de moléculas tales como NH<sub>3</sub> (2,55 Å), He (2,6 Å), H<sub>2</sub>O (2,65 Å), y en

función de las condiciones del proceso,  $H_2$  (2,95 Å) a partir de mezclas de gases o líquidos. (Khajavi, 2010). El  $H_2$  puede ser separado utilizando membranas de Hidroxisodalita de una corriente de metano (4Å) producida en el proceso de reformado (Nabavi y colaboradores, 2013).

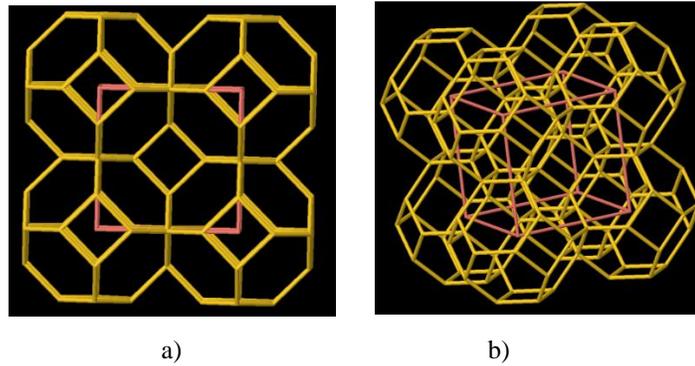


Figura N° 3 Estructura zeolita Hidroxisodalita, a) vista frontal y b) vista en perspectiva

El poliedro observado en la figura N°4 constituye la estructura de la zeolita Faujasita, este encierra una gran cavidad a la cual se accede a través de aberturas o poros delimitados por 12 átomos de oxígeno. Este tipo de zeolita consta de 2 subtipos, las zeolitas X e Y, que aunque poseen la misma estructura varían en su relación Si/Al, de modo que su aplicación como adsorbente también tendrá ciertas variaciones, en la tabla N°3 se podrá observar sus diferentes aplicaciones.

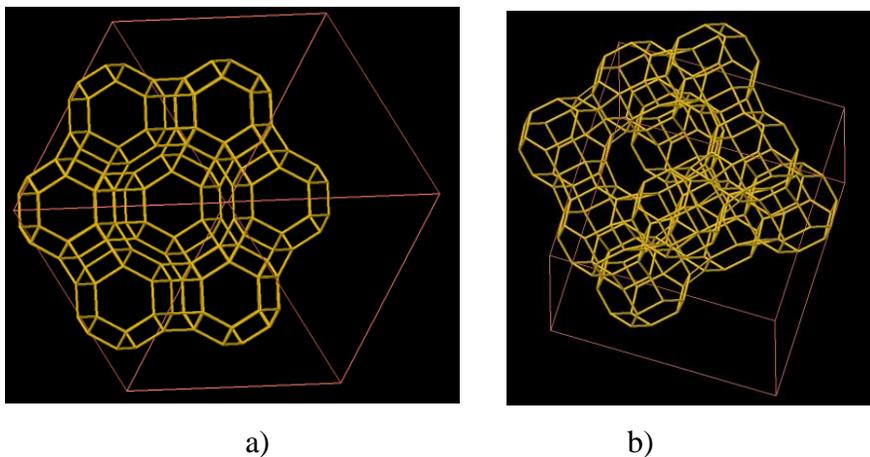


Figura N° 4 Estructura zeolita Faujasita, a) vista frontal y b) vista en perspectiva

Tabla N° 3. Características de las zeolitas 10X, 13X, NaY y KY. (Sigma Aldrich, 2013)

Tipo de Zeolita	Catión de Compensación	Diámetro de Poro	Aplicación
10X	Na <sup>+</sup>	8Å	Adsorbente de moléculas como CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S y H <sub>2</sub> O. Remoción de compuestos nitrogenados, compuestos sulfurados, ácidos orgánicos, hidrocarburos aromáticos. También es utilizado para separar el queroseno e hidrocarburos aromáticos de corrientes resultantes de la destilación del petróleo
13X	Ca <sup>2+</sup>	10Å	Secado de gas comercial. Remoción de moléculas como CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> O y mercaptantes.
NaY	Na <sup>+</sup>		Adsorción de metaxileno. Secado de gases.
KY	K <sup>+</sup>		Adsorción de paraxileno. Secado de gases.

### II.3 SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Importantes esfuerzos se han dedicado a la comprensión fundamental del proceso de cristalización de zeolita, la influencia de numerosas variables y su impacto en las propiedades físico-químicas del producto final. Entre los diversos factores que controlan la síntesis de zeolitas, los más importantes a considerar están divididos en dos grupos, los parámetros químicos y físicos. En la figura N°5 se esquematizan los principales factores que influyen en la síntesis. (Zaarour, 2013)

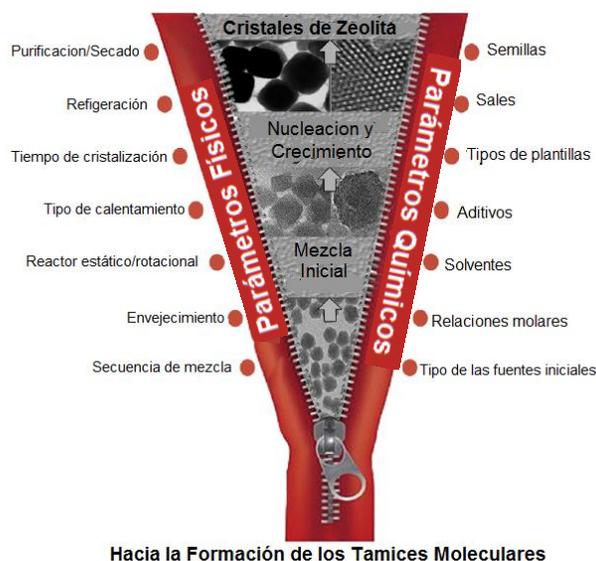


Figura N° 5 Principales factores que influyen en la síntesis de zeolitas. (Zaarour, 2013)

### II.3.1 Parámetros químicos

La química precursora inicial usada para la síntesis de zeolita, más precisamente los tipos de materiales de partida, composición de la mezcla expresada como relaciones molares, tipos de solventes, plantillas, aditivos y la presencia de semillas son de significativa importancia. Variando estos parámetros la mezcla inicial puede parecer un sólido seco, gel viscoso, gel líquido, suspensión lechosa o una solución clara antes del tratamiento térmico. La etapa del tratamiento hidrotérmico generalmente se realiza en sistemas cerrados a una cierta temperatura (usualmente por debajo de 200°C). El precursor de aluminosilicatos inicial bajo la acción combinada del agente mineralizador (OH-, F-) y el agente director de la estructura (ADE), es transformado en la zeolita cristalina. Los ADEs pueden ser cationes de los metales alcalinos, o moléculas orgánicas catiónicas, por ejemplo cationes tetraalquilamonio. El esquema generalmente aceptado incluye el arreglo de tetraedros SiO<sub>4</sub> y AlO<sub>4</sub> alrededor del ADE, para formar la estructura correspondiente. (Zaarour, 2013)

De los parámetros químicos mostrados en la figura N°5 se tomarán en cuenta los siguientes para el presente estudio:

- **Materiales de partida**

Como material de partida se utilizan óxidos e hidróxidos simples (por ejemplo sílice precipitado o alúmina trihidratada), que poseen una gran influencia en la formación de la especie precursora, afectando directamente la fase de la zeolita obtenida (Zaarour, 2013), además, es muy común que los reactantes presenten un cierto grado de precombinación como por ejemplo: una solución de silicato de sodio o aluminato de sodio. Estos materiales tienen ciertas ventajas referentes al costo o su facilidad de procesamiento, pero también pueden ofrecer rutas óptimas a materiales particulares, puesto que la flexibilidad en la elección de reactivos permite equilibrios que pueden ser abordados desde diferentes direcciones. Esto puede ofrecer beneficios cinéticos, tales como la nucleación selectiva de una fase sobre otra en situaciones donde las mezclas pueden de otra forma co-cristalizarse. (Cundy y Cox, 2005).

- **Composición de la mezcla de partida**

La composición global de síntesis suele expresarse en función de las relaciones molares de los óxidos, como los que se presentan a continuación:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}, \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}, \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$$

Estas relaciones son bastante usadas y serán el factor que determinará la naturaleza de la zeolita a sintetizar. Generalmente una zeolita no se forma a partir de un solo conjunto de relaciones molares, sino en un cierto intervalo de las mismas, donde las variaciones de esas proporciones modifican la composición química sin alterar la estructura (Giannetto, 1990).

El intervalo de composiciones donde se puede obtener una determinada zeolita ha sido representado también en diagramas triangulares, tal como el mostrado en la Figura N°6 (Breck, 1973) donde se representan los valores en porcentajes molares de los óxidos constituyentes Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en los vértices del triángulo. La desventaja de este tipo de representación es que se omite el contenido de H<sub>2</sub>O en la síntesis, el cual puede determinar en muchos casos el tipo de fase que cristaliza.

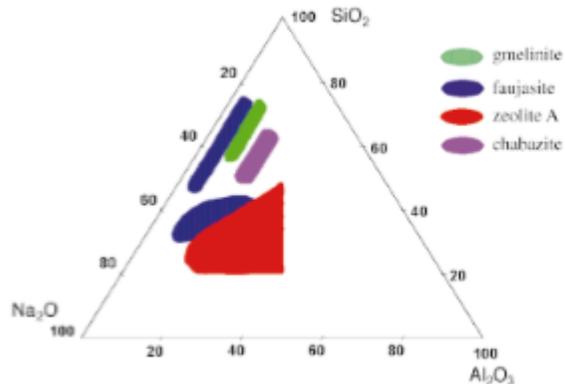


Figura N° 6: Diagrama ternario donde se evidencian diferentes tipos de zeolitas. (Breck, 1973)

- **Solventes**

El agua es el medio que contiene las especies a cristalizar de la fase amorfa a la zeolita, en la cual se produce la ruptura de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al pudiendo así reestructurarse (Giannetto, 1990). Es importante que en la síntesis de la zeolita se utilice agua destilada, ya que, ella es químicamente pura y no debería contener más de 1 ppm de sólidos presentes y un pH que debe rondar entre los valores de 5,4 y 7,2 (Aranguren, 1981), ya que valores fuera de los mencionados anteriormente pueden alterar de forma directa la síntesis y por lo tanto el producto final.

### **II.3.2 Parámetros físicos**

Además de la química de la mezcla precursora, las condiciones físicas de la preparación que incluyen la secuencia de mezcla de los componentes iniciales, el envejecimiento, tipo de calentamiento (convencional, microonda), tiempo de cristalización, uso de agitación en la síntesis y la velocidad de enfriamiento al final de la síntesis, pueden tener un efecto significativo en el proceso de cristalización de la zeolita. Algunos aspectos relativos a los parámetros físicos que influyen en la síntesis se destacan a continuación:

- **Secuencia de mezcla**

Puesto que la cinética juega un rol importante, las condiciones de preparación de la mezcla reaccionante influirán sobre su reactividad y, en consecuencia, sobre el resultado de la síntesis. Dentro de esas condiciones se incluyen: el estado físico de los reactivos, el orden de introducción, la homogenización de la mezcla, entre otros. La falta de control de este tipo de factores es lo que puede originar la irreproducibilidad y dificultades que se manifiestan cuando se requiere un cambio de escala de la síntesis (Giannetto, 1990).

- **Mezclado**

El mezclado es de fundamental importancia en dos etapas de la síntesis de zeolita, en la preparación del gel de síntesis y en la cristalización. Si la mezcla de partida no es

homogénea se puede generar distintas fases de zeolita en el producto final (Zaarour, 2013). En la cristalización a escala laboratorio, generalmente las síntesis se realizan en estático (sin agitación), ya que son volúmenes pequeños donde la composición de la mezcla inicial puede ser uniforme. Sin embargo a escala industrial el sistema sin agitación puede producir un gel heterogéneo en composición y se puede producir nucleación de fases no esperadas (Bebon, 2002). Se puede decir que el proceso de mezclado requiere realizar una serie de funciones diferentes en las dos etapas antes mencionadas (Casci, 2005), entre las que se encuentran:

- Disolución de los reactivos.
- Formación de gel inicial.
- Mantener un gel homogéneo en todo el reactor.
- Ayudar a romper la estructura del gel.
- Mantener la temperatura uniforme en todo el reactor.
- Permitir el libre movimiento de las especies para la formación de cristales.
- Mantener los cristales de zeolitas en suspensión al completarse la reacción.

- **Tiempo de cristalización**

Dependiendo de la zeolita que se desee sintetizar y de las condiciones de operación escogidas, en particular la temperatura de reacción, el tiempo de cristalización puede durar desde algunos minutos hasta varios meses. Por otra parte si se deja evolucionar el medio de síntesis aparecerán fases cristalinas sucesivas pasando desde los menos hasta la más estable tal como lo predice la Ley de Ostwald. En líneas generales se puede decir que, las zeolitas son sintetizadas a partir de soluciones acuosas saturadas de composición apropiada en un dominio de temperatura de 25°C-200°C. Las zeolitas ricas en aluminio se sintetizan entre 25-125°C, relaciones intermedias a temperatura esta entre 100-150°C y las zeolitas con mayor contenido de silicio cristalizan entre 125-200°C (Gianetto, 1990).

Usualmente suele registrarse el progreso de la cristalización con el tiempo, para la síntesis de una zeolita dada a una temperatura determinada, siguiendo la variación de cristalinidad determinada por difracción de rayos X, así como la posible presencia de otras fases cristalinas, a este procedimiento se le conoce como cinética de cristalización.

En resumen se puede hablar de una secuencia de pasos a seguir, que se emplean generalmente en la síntesis de zeolita que pueden ser enumerados de la siguiente manera (Cundy y Cox, 2005):

1. Los reactantes amorfos de sílice y alúmina se mezclan con la fuente del catión, usualmente en un medio básico.
2. La mezcla acuosa es calentada. Si las temperaturas son mayores a  $100^{\circ}\text{C}$  este proceso se realiza en recipientes cerrados.
3. Durante un tiempo después de alcanzar la temperatura de síntesis los reactantes permanecen en forma amorfa.
4. Luego del período de inducción los cristales de zeolita pueden ser detectados.
5. Progresivamente toda la especie amorfa es reemplazada por una cantidad aproximadamente igual en masa de cristales de zeolita.
6. Los cristales son recuperados mediante filtración, lavado y secado.

En la figura N°7 se esquematiza el proceso de síntesis

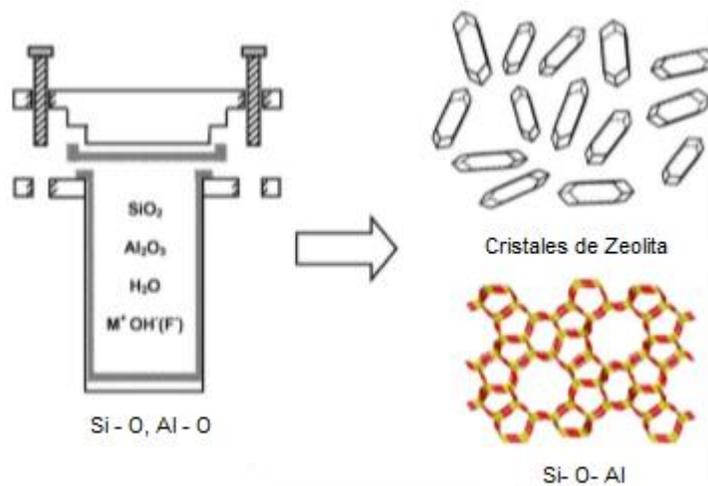


Figura N° 7 Proceso de cristalización (Cundy y Cox, 2005)

Debido a que el tipo de enlace de los productos es muy similar a los que poseen los óxidos precursores, se prevé un pequeño cambio de entalpía. De hecho, el cambio de energía libre global para una reacción de síntesis de zeolita es generalmente bastante pequeño, por lo que el resultado es más frecuentemente controlado cinéticamente. El control cinético está omnipresente en la influencia de la síntesis de la zeolita, donde el producto deseado es frecuentemente metaestable. En el área industrial es importante saber elegir las condiciones exactas para la optimización del proceso, para que el producto requerido pueda ser preparado reproduciblemente y a una misma especificación. (Cundy y Cox, 2005)

## II.4 MECANISMO DE SINTESIS

El mecanismo de síntesis para la formación de la zeolita, basado en las investigaciones llevadas a cabo por Cundy y Cox (2005), se describe con la siguiente secuencia: periodo de inducción, nucleación y crecimiento de cristales.

**Periodo de inducción:** es el tiempo que transcurre entre el inicio de la reacción y el punto en el cual el producto cristalino es observado inicialmente, es decir, el momento en el cual es observado el primer cristal. Este tiempo dependerá del momento seleccionado como  $t=0$ , tomado a menudo como el tiempo al cual la mezcla alcanza la temperatura de trabajo y del método usado para detectar el producto (usualmente difracción de rayos X). Antes de este tiempo solo existen los reactantes de forma individual, después de este la mezcla de reacción contiene una cantidad apreciable de pequeños cristales de zeolita ya formados y en proceso de crecimiento (Cundy y Cox, 2005).

- **Evolución del orden:** Los materiales de partida (material amorfo) tendrán una evolución por fases hasta la nucleación y crecimiento de los cristales (Figura N°8). Es usualmente conveniente tratar a la fase sólida amorfa como una cantidad constante que permanece esencialmente sin cambios a través de la síntesis. Se puede hablar de dos fases, la fase amorfa primaria donde los reactantes son inicialmente mezclados y se observa la formación de un gel, en

algunos casos esta primera fase es coloidal, sin fase sólida aparente. Esta fase representa el producto inmediato de los reactantes que probablemente sea un producto heterogéneo que contiene: precipitados amorfos de aluminosilicatos, precipitados de silicio y aluminio de los materiales de partida y reactivos iniciales. El pH de esta mezcla no es una medida característica ya que depende de las circunstancias y el estado en el que se presente la mezcla y a su vez cambia con el tiempo.

Después de cierto tiempo de calentamiento a cierta temperatura la mezcla presenta cambios debido a las reacciones de equilibrio que ocurren, a esto se le denomina “segunda fase amorfa”. En esta etapa la relación entre las fases sólidas y la solución se aproxima a un equilibrio y se establece una distribución característica de aniones de silicato y aluminosilicato. En la etapa final de la reacción la segunda fase amorfa resulta en los cristales de zeolita como producto final. En la figura N°8 se presenta un esquema ilustrativo del proceso descrito.

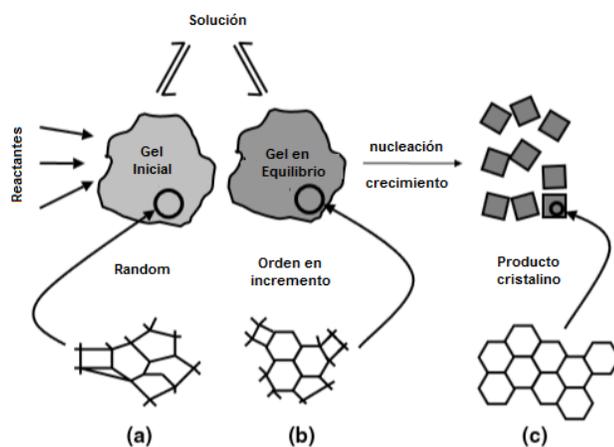


Figura N° 8 Pasos involucrados en la síntesis de la zeolitas: Primera fase amorfa(a) Segunda fase amorfa(b) Producto cristalino (c) (Cundy y Cox, 2005)

**Nucleación:** La conversión de la fase amorfa primaria a la secundaria, constituyen una parte importante de la síntesis de zeolitas. Mediante este proceso, el gel inicial reacciona con las especies en solución para establecer (o aproximarse) a una distribución de pseudoestado estacionario de las especies en fase líquida,

predominantemente iónicas pero con un amplio intervalo de relaciones carga/masa. Los cambios en la fase amorfa involucran un incremento en el ordenamiento estructural pero sin el establecimiento de la red periódica de la zeolita. Para esto, ocurre un evento discreto de nucleación. En esta etapa, una selección estadística de las áreas reconstruidas alcanza un tamaño crítico y un grado de orden tal que es capaz de propagarse una estructura periódica, esto significa que el crecimiento del cristal puede comenzar (Cundy y Cox, 2005).

**Crecimiento de los cristales:** En esta etapa se origina el crecimiento de micro cristales hasta alcanzar una entidad material, esta etapa es de gran importancia ya que se obtienen los productos de zeolita tangible con los cuales se está familiarizado. En una síntesis de zeolita típica, la primera evidencia de que la reacción es llevada a cabo de forma correcta es la aparición de los cristales, la cual se evidencia al final del periodo de inducción. A través de distintas técnicas se hace un monitoreo de los resultados obtenidos, evaluando a través de una curva representativa el crecimiento de la cristalinidad con respecto al tiempo de cristalización, determinando así la cinética de la reacción (Cundy y Cox, 2005).

## II.5 TRABAJOS PREVIOS

Numerosos trabajos de investigación se han realizado con el fin de encontrar una forma óptima de sintetizar zeolitas de manera reproducible, es por ello, que a continuación se muestra una serie de trabajos previos que serán utilizados como base en el desarrollo del presente Trabajo Especial de Grado:

*Kostinko J. (1983)* reporta un estudio sobre los factores que influyen en las síntesis de zeolitas A, X e Y. En este trabajo se realizaron síntesis hidrotérmicas a partir de aluminato de sodio granulado ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{H}_2\text{O}$ -Fishr Scientific), solución de silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}-2.4\text{SiO}_2-19.94\text{H}_2\text{O}$ ) y solución de hidróxido de sodio (NaOH 50%) (Tipo células de mercurio Diamond Shamrock). El aluminato de sodio fue disuelto en 1,7 veces su peso en agua y luego se añadió la cantidad requerida de soda caustica al 50%. La solución de silicato de sodio fue diluida con el restante de agua. Ambas

soluciones se calentaron a la temperatura de reacción deseada, agregando rápidamente la solución de aluminato ya caliente a la solución de silicato de sodio, con agitación hasta que la solución fue homogénea, permitiendo luego la cristalización a la temperatura seleccionada, todas las síntesis se realizaron sin agitación en la cristalización. Las muestras se retiraron del horno a diferentes tiempos, filtradas y lavadas con agua desionizada caliente y secadas a 100°C. Los resultados son descritos en términos del tiempo requerido para iniciar la cristalización a una temperatura dada.

La composición de la mezcla de síntesis fue expresada en términos de relaciones molares variadas en los siguientes intervalos:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = \text{Entre } 1,5-7,3; \quad \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = \text{Entre } 1,2-2,4; \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}} = \text{Entre } 15-30.$$

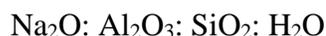
En las experiencias de síntesis realizadas, se reporta la obtención de Hidroxisodalita (HS), zeolita A, zeolita X, mezclas de zeolita A y HS y mezclas de zeolitas A y X.

La zeolita HS se obtuvo en mezclas con la menor relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ , relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 1,6 a 2,4 y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 1,5 y 3. El tiempo de inducción requerido aumentó al incrementar la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . La zeolita A pudo ser obtenida en la mayoría de las experiencias realizadas, en los siguientes intervalos de relaciones molares:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 2 y 7,3  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  entre 15 y 25 y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  entre 1,6 y 2,4. Para esta zeolita se observó que el tiempo de inducción aumenta con el incremento de las relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ , disminuyendo el tiempo de inducción si se aumenta la relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ . La zeolita X pudo ser obtenida en un intervalo más estrecho de condiciones,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 30$ ;  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,2$  y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 3,3 y 7,3. En este caso el tiempo de inducción se incrementó al aumentar la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . En todos los casos el tiempo de inducción requerido es mayor al necesario para las zeolitas A y HS.

Kostinko observó que el agua forma parte esencial en la formación del gel de aluminosilicatos, la variación de la cantidad de agua afecta directamente el producto final, y es que el tiempo de cristalización es directamente proporcional a la relación molar de  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ . Por ejemplo, manteniendo las relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

para la formación de zeolita A, y variando la relación  $H_2O/Na_2O$  entre 15 y 25, observaron que a medida que aumente esta relación mayor será el tiempo de inducción. De igual forma sucede para la obtención de una mezcla de zeolitas A y X donde la variación de  $H_2O/Na_2O$  se encontraba entre 25 y 35. Además, mencionó 7 factores que determinan el tiempo requerido por la cristalización, dividiéndolos en dos grupos “los selectores de tiempo” y “los selectores de especie”. Los selectores de tiempo son velocidad de agregación, anión de activación, fuente de sílice y temperatura de reacción, y entre los selectores de especie se tiene a la composición de la mezcla de  $H_2O/Na_2O$ ,  $Na_2O/SiO_2$  y  $SiO_2/Al_2O_3$ .

*Duncan E. y colaboradores (1998)*, presentan una nueva propuesta que consiste en la construcción de un recipiente cerrado capaz de llevar a cabo hasta 100 cristalizaciones bajo condiciones hidrotérmicas a temperaturas que pueden alcanzar los  $200^\circ C$ . Las muestras fueron preparadas combinando cantidades apropiadas de tres soluciones que contienen las fuentes de aluminio, silicio y soda ocupando un volumen total que no sobrepase los 0,5ml por muestra. Los primeros experimentos estuvieron constituidos por la evaluación detallada del sistema. Se trabajó bajo relaciones molares de la forma:



Las fases resultantes en el intervalo de composiciones estudiadas fueron representadas en un diagrama triangular mostrado en la Figura N°9. Estos resultados reproducen bastante bien los reportados por Breck (1973), encontrando en algunos casos otras fases diferentes a las obtenidas por el autor, posiblemente a consecuencia de un mejor control de la cantidad de  $H_2O$  en el sistema, que para los experimentos de Breck fue entre 90% y 98% molar.

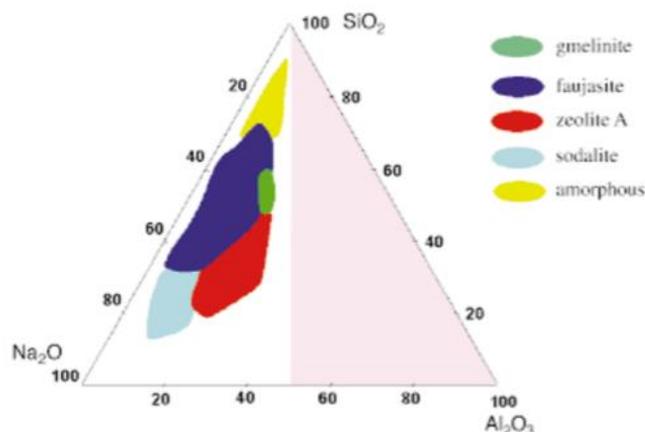


Figura N° 9 Diagrama ternario donde se evidencian diferentes tipos de zeolitas. (Duncan y col, 1998)

*Bayati B. y colaboradores (2008)*, estudiaron el efecto de distintos parámetros de síntesis sobre el tamaño de agregados cristalinos y la cristalinidad de la zeolita A, partiendo de una solución de silicato de sodio (27% p/p SiO<sub>2</sub>; d= 1,07 g/ml), hidróxido de sodio sólido y papel de aluminio como fuente de aluminio. La zeolita A fue preparada a partir de una solución de aluminato de sodio, obtenida disolviendo el papel de aluminio en hidróxido de sodio y agua desionizada, que luego fue agregada a la solución de silicato de sodio bajo agitación a alta velocidad. La cristalización fue llevada a cabo entre 3-24h a una temperatura que varió entre 60-100°C, después de esto, el producto fue recuperado mediante un proceso de filtrado, lavado con agua desionizada y secado por 3h a 100°C bajo un flujo de aire. La composición de la mezcla de síntesis fue expresada como: xSiO<sub>2</sub>:yAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:zNa<sub>2</sub>O:1000H<sub>2</sub>O, con los valores indicados en la tabla N° 4.

Al incrementar la temperatura de reacción, el tamaño de la partícula y la cristalinidad de la zeolita aumenta de forma sustancial, mientras que al aumentar el tiempo de reacción la muestra es más cristalina, en embargo, el tamaño de partícula es menor. Al estudiar la composición molar, los resultados obtenidos demuestran que en el proceso de síntesis de la zeolita A e Hidroxisodalita no solo la relación molar Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es capaz de controlar la morfología y el comportamiento de la fase, sino que también el efecto de la relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es de vital importancia en el resultado final obtenido.

Tabla N° 4. Condiciones de síntesis ensayadas por Bayati y Colaboradores (2008).

Muestra	Composición			Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (h)	Tamaño de cristal (nm)	Tipo de zeolita
	X	Y	Z				
<b>A</b>	10	5	15	60	24	27	A
<b>B</b>	10	5	15	90	24	30	A
<b>C</b>	10	5	15	100	3	34	A
<b>D</b>	5	1	50	60	24	-	Sodalita
<b>E</b>	10	1	50	60	24	39	A

*Khajavi S. y colaboradores (2010)*, reportan la síntesis de Hidroxisodalita (HSOD). A partir de soluciones de aluminato y silicato de sodio, hidróxido de sodio y agua desionizada. Los reactivos usados como fuente de silicio y aluminio fueron aluminato de sodio sólido (50-56% Al<sub>2</sub>O Riedel de Haen) y metasilicato de sodio sólido (Aldrich). La solución de aluminato de sodio fue agregada gradualmente a la solución de silicato de sodio, bajo agitación por 30 min hasta lograr una mezcla homogénea. La temperatura de síntesis varió entre 90°C y 140°C y el tiempo de síntesis varía entre 3,5h a 24h, con la siguiente composición de la mezcla: 5SiO<sub>2</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 50 Na<sub>2</sub>O; 1005H<sub>2</sub>O. Bajo estas condiciones fue posible obtener HSOD a 90°C entre 15h a 24h, a 120°C a 8h y a 140°C entre 3,5h y 6h. El producto final presentó una relación Si/Al igual a 1 y Si/Na de 1,27, con un tamaño promedio de agregado cristalino 50nm. Las experiencias de síntesis donde se obtuvo HSOD pura fueron repetidos variando la relación Si/Al del gel entre 1 y 7, con el objetivo de variar la relación Si/Al de la HSOD. Sin embargo, la HSOD resultante de estas síntesis presentó igual composición que la obtenida en el primer grupo de experiencias.

*Kosanovic y colaboradores (2011)*, estudiaron la influencia de la relación molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la mezcla de síntesis, sobre el tamaño y forma de los cristales de zeolita A. Los materiales de los cuales partieron fueron aluminato de sodio sólido (Riedel de Haen; 54% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 41% Na<sub>2</sub>O) y solución de silicato de sodio (Sigma-Aldrich; 10,54%

Na<sub>2</sub>O 26,53 % SiO<sub>2</sub> 62,93% H<sub>2</sub>O), con una concentración apropiada de hidróxido de sodio. La solución de aluminato de sodio fue preparada disolviendo el aluminato en una solución acuosa de hidróxido de sodio. De la solución de silicato de sodio se tomaron 100ml y se agregó a un beacker de plástico con agitación constante, posteriormente se agregó la cantidad de solución de aluminato de sodio apropiada para cumplir con la relación molar establecida. La solución anterior resultante se transfirió a un recipiente cerrado de acero inoxidable donde se llevó a cabo la cristalización a 80°C y el tiempo fue variado entre 1,25-5,5h. La fase sólida fue separada de la fase líquida por centrifugación, lavada con agua destilada hasta llegar a un pH entre 9-10 y por último secada a 105°C durante toda la noche. Se realizaron tres grupos de experiencias variando su relación molar. Grupo 1 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1-2,2; Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>= 2,279; H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O= 73,67), Grupo 2 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1-2,2; Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>= 2,286; H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O= 26,99), Grupo 3 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1-2,2; Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>= 2,279; H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O= 23,56). Basándose en los análisis de microscopía y la representación gráfica de la distribución del tamaño del cristal, se demuestra que los cambios de la relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no afecta de manera importante al tamaño del cristal de los productos obtenidos, sin embargo, al disminuir la relación H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O el tamaño de partícula disminuye. Bajo todas estas relaciones molares se obtuvo zeolita A con una estructura cubica regular con esquinas afiladas, truncadas, redondeadas y semiesféricas.

*Bosnar S. y colaboradores (2011)*, determinaron la influencia de la relación Na<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O y SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O en el tamaño y forma de los cristales de zeolita A, partiendo de los mismos reactivos usados por Kosanovic (2011) y con un procedimiento similar. La cristalización se realizó a 80°C y el tiempo fue variado entre 1,25-5,5h. Las experiencias se dividieron en 2 grupos de diez muestras cada uno en donde se mantuvo constante la relación Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=2 y se variaron las relaciones H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O entre 13,1 y 197, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 1,3 y 2, obteniendo en todos los casos zeolita A como la fase principal, ya que, se observó la presencia en algunos caso de zeolita hidroxisodalita. A partir de los resultados obtenidos se demostró que al disminuir la relación molar H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O el tamaño de agregado cristalino disminuye debido a que la nucleación aumenta pero el crecimiento del cristal disminuye. Evaluando la influencia sobre la

morfología de la partícula se pudo concluir que para una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,3$  se obtuvieron cristales cúbicos con esquinas truncadas y para la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$  el resultado es distinto, en este caso las partículas son cúbicas regulares con esquinas afiladas.

*Gallardo F. y Mendoza A. (2011)*, estudiaron la síntesis de zeolitas de baja relación Si/Al, partiendo de una solución de silicato de sodio (Aldrich 27%p  $\text{SiO}_2$ , 11%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 62%  $\text{H}_2\text{O}$ ), aluminato de sodio sólido (Lepine Scientific Company), hidróxido de sodio (Aldrich), agua destilada y de servicio. Para la preparación de la mezcla de síntesis, se añadió la solución de aluminato de sodio a la solución de silicato de sodio, a temperatura ambiente y con agitación a fin de lograr una mezcla homogénea. Para la síntesis de zeolita A, se realizaron varias experiencias con las composiciones siguientes:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 2 y 4;  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  entre 1 y 3 y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  entre 100 y 200. La cristalización fue realizada a  $100^\circ\text{C}$  con tiempos comprendidos entre 5 y 48h. La mezcla de síntesis con la menor relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  produjo una mezcla de zeolitas A y FAU, logrando obtener zeolita A pura con la mayor relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ . Por otra parte se observó un efecto de retardo en la cristalización de zeolita A al aumentar las relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ .

Las mejores condiciones de síntesis de zeolita A logradas con este trabajo fueron: composición de la mezcla  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ ;  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 100$ , temperatura de cristalización de  $100^\circ\text{C}$  a 24h. El uso de agua de servicio y de agitación durante la cristalización de la zeolita conduce a una mezcla de zeolitas A, P y Faujasita para el primer caso, y zeolita P para el segundo.

Igualmente se realizaron otra serie de experiencias para la síntesis de zeolita Faujasita. Estas síntesis involucran el uso de un tiempo de envejecimiento, el cual consiste en mantener la mezcla de síntesis por 24h a temperatura ambiente previo al proceso de cristalización. Para esta serie de experiencias las condiciones fueron: composición de la mezcla de síntesis  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 2,5 a 12;  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  entre 0,9 y 1,8 y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  entre 40 y 80, a  $100^\circ\text{C}$  por tiempos de 8 a 18h. Se logró obtener zeolita Faujasita para varias condiciones de síntesis, estas fueron:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$ ; 2,5 y 12 con  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$

y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,9$ . También se observó para esta serie el efecto de retardo en la cristalización al aumentar la relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  de 40 a 80. Igualmente el uso de agua de servicio condujo a la formación de una mezcla de zeolitas, en este caso zeolita Faujasita y zeolita P.

Htun, M., Htay, M., y May, L. (2012). Estudiaron el efecto de la temperatura y tiempo de agitación, temperatura y tiempo de envejecimiento, y tiempo de cristalización para la síntesis de zeolita X, partiendo de una solución de silicato de sodio preparada a partir de sílice en polvo, agua desionizada e hidróxido de sodio, y de una solución de aluminato de sodio preparada a partir de alúmina trihidratada (65%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) agua desionizada e hidróxido de sodio. Se mezclaron las soluciones de aluminato y silicato con agitación a 250 rpm. La mezcla de relación molar  $4,2\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:3,5\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$  con un pH inicial entre 13-14 fue transferida a un recipiente cerrado donde se llevó a cabo la cristalización a  $100^\circ\text{C}$ . Al finalizar la cristalización, se procedió a separar el precipitado resultante del licor madre mediante filtración, para luego ser lavado con agua desionizada hasta obtener un pH entre 9-10 y secarlo a  $100^\circ\text{C}$  entre 12-16 horas. Se realizaron varias experiencias a fin de estudiar el efecto de los parámetros mencionados. En cada caso se varió solo el parámetro de interés dejando constante el resto de las condiciones. En la Tabla N°5, se indican las series de experiencias realizadas.

Las mejores condiciones encontradas para las síntesis fueron: preparación de la mezcla de síntesis con 1h de agitación a temperatura ambiente, envejecimiento por 24h a temperatura ambiente y 6h de cristalización a  $100^\circ\text{C}$ , bajo las cuales se obtuvo una zeolita X con relación  $\text{Si}/\text{Al}= 1,38$  y una pequeña proporción de zeolita P. Fuera de estas condiciones, los autores reportan la aparición de otras fases cristalinas, tales como zeolita , una zeolita denominada Zh, alúmina y mayores proporciones de zeolita P.

Tabla N° 5. Condiciones de síntesis Htun y colaboradores (2012).

<b>Serie de experiencias</b>	<b>Efecto Estudiado</b>	<b>Condiciones de síntesis adicionales</b>
Serie Z (3 muestras)	Temperatura de agitación en el gel de síntesis 32°C; 50°C; 95°C.	Tiempo de agitación= 1h, envejecimiento 1 día a temperatura ambiente. Cristalización 100°C por 8h.
Serie A (5 muestras)	Tiempo de agitación de la mezcla de síntesis 15 min a 2h	Temperatura de agitación 32°C Envejecimiento 1 día a temperatura ambiente. Cristalización 100°C por 8h
Serie B (4 muestras)	Tiempo de envejecimiento 0h a 24h	Agitación de la mezcla de síntesis: 1h a temperatura ambiente. Envejecimiento a temperatura ambiente. Cristalización 100°C por 8h
Serie C (3 muestras)	Temperatura de envejecimiento: 32°C; 40°C; 50°C	Agitación de la mezcla de síntesis por 1h a temperatura ambiente. 1 día de envejecimiento y cristalización a 100°C por 8h
Serie D (4 muestras)	Tiempo de cristalización 4 h a 16h	Agitación de la mezcla de síntesis 1h a temperatura ambiente. 1 día de envejecimiento a temperatura ambiente. Cristalización a 100°C

*Xu Zhang y colaboradores (2012)*, estudiaron la influencia del tiempo, la temperatura de cristalización y de la relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  del gel de síntesis, en las propiedades de los cristales de la zeolita X. La síntesis se llevó a cabo a partir de una solución acuosa de silicio, aluminato de sodio sólido e hidróxido de sodio en pellets, todos de marca Aldrich. La solución de aluminato de sodio fue preparada disolviendo el aluminato de sodio en una solución acuosa con NaOH, seguidamente se agregó la solución de silicato de sodio y se procedió a agitar la mezcla durante 40 minutos a temperatura ambiente. La mezcla de síntesis tuvo una composición de  $3,5\text{Na}_2\text{O}$ ;  $2\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $2,9\text{SiO}_2$ ;  $150\text{H}_2\text{O}$ , y fue sometida a cristalización en un recipiente cerrado de acero inoxidable a temperatura y tiempo determinado. Al finalizar el tiempo estipulado, el sólido fue filtrado y lavado con agua desionizada hasta un pH 8 y secado a 100°C por 24 horas. Para evaluar el efecto del tiempo de la cristalización, se mantuvo la temperatura constante en 90°C, variando el tiempo entre 3 y 34 horas. Después de las

primeras 3 horas de cristalización se observaron líneas de intensidad en el patrón de DRX indicando la existencia de un gran contenido de material amorfo, entre las 7 y 15 horas se puede observar líneas de DRX bien definidas típicas de la zeolita Faujasita entre las 20 y 34 horas el cambio fue poco significativo. Para evaluar el efecto de la temperatura de cristalización se mantuvo el tiempo constante en 15 horas, variando la temperatura entre 70°C a 90°C, se observó que la cristalinidad aumenta al elevar la temperatura de 70°C a 90°C, denotando un cambio significativo en el proceso de nucleación y crecimiento de los cristales, luego al aumentar la temperatura aún más hasta los 130°C, se obtuvo hidroxisodalita. Por último se evaluó el efecto de la relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  variando entre 0,5 y 4,3; y manteniendo las composición de la forma:  $3,5\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : x\text{SiO}_2 : 150\text{H}_2\text{O}$  a una temperatura de cristalización de 90°C por 15h. Para la relación molar de 4,3 se obtuvo como resultado una fase amorfa, para  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$  se obtuvo una zeolita Faujasita muy poco cristalizada, los mejores resultados se obtuvieron para las relaciones: 3,5; 2,9; 2,0; 1,5 en donde se obtuvo zeolita Faujasita de alta cristalinidad, para la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$  se observa la presencia de picos de zeolita A juntos con los de zeolita Faujasita, y por último para la relación de 0,5 se obtuvo únicamente zeolita A.

*S. K. Masoudian y colaboradores (2013)*, reportan la síntesis de zeolita X de alto contenido de aluminio a partir de materiales de grado técnico: una solución de silicato de sodio doméstico ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2,9$  molar) y  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . El proceso de síntesis se lleva a cabo partiendo en la preparación de la mezcla de reacción, agregando la solución de silicato de sodio a una solución de aluminato de sodio (4,11%/p  $\text{Na}_2\text{O}$ , 2.46%/p  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bajo agitación por 30 min, la mezcla tuvo un proceso de envejecimiento de 4h a temperatura ambiente, luego fue llevada a cristalización a una temperatura de 75°C, una vez completada esta etapa el sólido fue filtrado y lavado con agua destilada hasta un pH aproximado a 10 y por último el producto fue secado a 120°C durante toda la noche. Bajo estas condiciones, se logró obtener la composición de mezcla  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4,5 $\text{Na}_2\text{O}$ ; 3 $\text{SiO}_2$ ; 315 $\text{H}_2\text{O}$ . Adicionalmente, se estudió el efecto del envejecimiento y la composición de la mezcla de reacción, dando como resultado para el primer ítem mencionado que a mayor tiempo de envejecimiento se previene la formación de zeolita

A, favoreciendo la obtención de una zeolita X pura. Para el caso de la composición de mezcla de partida donde se variaron las relaciones molares en los siguientes valores:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (2,3;4,5;5;5.1) $\text{Na}_2\text{O}$ ; (3;3,95;4) $\text{SiO}_2$ ; (161;200;315)  $\text{H}_2\text{O}$  con condiciones de envejecimiento (25°C y 1h) y cristalización (75°C y 4h) iguales para todos los casos, se observó que al aumentar la relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  se disminuye la formación de zeolita A, y el decrecimiento de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  incrementa la formación de zeolita X.

El trabajo realizado por A. Yáñez (2013), es una continuación del trabajo de Gallardo y Mendoza (2011), sobre el estudio de la síntesis de zeolitas de baja relación Si/Al, específicamente zeolitas A y Faujasita. Para la síntesis de zeolita A, se variaron las relaciones  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  entre 30 y 40; y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  entre 0,8 y 2. En experiencias con y sin envejecimiento a temperatura ambiente, manteniendo la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  alrededor de 2, con la finalidad de obtener una baja relación Si/Al en la zeolita final. En este grupo de experiencias se utilizaron los mismos materiales de partida usados por Gallardo y Mendoza, obteniendo en la mayoría de las experiencias zeolita A como producto a 100°C y 24h de cristalización. En otro grupo de experiencias se empleó una solución de silicato de sodio venezolano producido por Glassven C.A de composición similar al silicato de sodio de Aldrich, y una solución de aluminato de sodio (6,54%p  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a partir de la disolución de  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  de Aldrich con soda caustica (50% p NaOH) de Pequiven. Fue posible reproducir la síntesis de zeolita A para una determinada condición de síntesis usada con el silicato de Aldrich, a partir de una relación de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 2,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  con relación de 100 y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 3, la cristalización se llevó a cabo en un tiempo de 24h. Además se realizaron un grupo de experiencias de síntesis dirigidas a la obtención de zeolita Faujasita. Las condiciones de síntesis empleadas fueron las siguientes:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 4 y 12;  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  entre 0,7 y 1,8 y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  entre 40 y 103. La mayoría de las experiencias de síntesis condujo a la formación de zeolita P, logrando obtener zeolita Faujasita para la composición de mezcla dada por  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$ ;  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,65$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$  con 18h de cristalización a 100°C. Uno de los resultados más relevantes de este trabajo fue la obtención de la zeolita Faujasita sin envejecimiento previo a la cristalización. Vale notar que también se realizó la síntesis con un periodo de envejecimiento de 24h

a temperatura ambiente, obteniendo igualmente zeolita Faujasita. El análisis químico de las zeolitas Faujasita, indicó una relación Si/Al= 1,31 para la zeolita con envejecimiento y Si/Al= 1,24 para la zeolita sin envejecimiento. En ambos casos se trata de zeolita X.

Investigaciones adicionales posteriores al trabajo de A. Yáñez (García y col., 2013), permitieron ampliar el intervalo de composición de mezcla de síntesis de zeolita A, empleando la solución de silicato de sodio de Glassven C.A. específicamente se logró disminuir la relación  $H_2O/Na_2O$  a 40, obteniendo zeolita A a partir de 2h de cristalización a  $100^\circ C$  para la composición de la mezcla dada por  $SiO_2/Al_2O_3 = 2$ ;  $Na_2O/SiO_2 = 3$  y  $H_2O/Na_2O = 40$ . Bajo estas condiciones se pudo comprobar la utilidad del licor madre, separado en la filtración de la zeolita, como solución alcalina para la disolución del  $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$  (de Aldrich) y formación de la solución de aluminato de sodio usada en la síntesis. En relación a la síntesis de Faujasita, se exploraron nuevas composiciones de mezcla de síntesis, obteniendo zeolita P en la mayoría de los casos. Para la composición  $SiO_2/Al_2O_3 = 6$ ,  $H_2O/Na_2O = 40$  y  $Na_2O/SiO_2 = 1,21$ , se obtuvo una zeolita FAU con Si/Al= 1,53 con cristalización a  $100^\circ C$  por 18h. Se estudió además la cinética de cristalización de la zeolita X obtenida por A. Yáñez, determinando que a 4h de cristalización se obtiene una zeolita de alta cristalinidad y pureza, sin el uso del periodo de envejecimiento.

El presente Trabajo Especial de Grado, toma como base los resultados del (García y col, 2013). En este, se sustituye la fuente de aluminio anterior ( $Al(OH)_3$  de Aldrich), por alúmina hidratada de CVG Bauxilum, proveniente del proceso Bayer. El trabajo se centra en tratar de definir el intervalo de composiciones de mezcla de síntesis, donde es posible obtener una determinada fase zeolítica de interés. Se hace énfasis además hacia el uso de menores requerimientos de agua, ya que se ha determinado que a nivel industrial representa un costo importante.

### CAPÍTULO III MARCO METODOLÓGICO

Con el fin de poder cumplir con los objetivos planteados, se necesitó desarrollar una metodología la cual consta de una serie de pasos o etapas que deben de llevarse a cabo de forma efectiva

#### III.1 MATERIALES DE PARTIDA

Los materiales de partida se indican en la tabla N°6, incluyendo su procedencia y algunas de sus características o propiedades establecidas.

Tabla N° 6. Características más importantes de la materia prima

Material	Procedencia	Propiedades
Solución de Silicato de Sodio	Empresa GLASSVEN. La Victoria, Edo. Aragua. Venezuela	Líquido blanquecino Densidad : 1.39 g/ml Composición (% en peso): Na <sub>2</sub> O 8,43% SiO <sub>2</sub> 27,18% H <sub>2</sub> O 64,4%
Alúmina hidratada	Empresa CVG Bauxilum Edo Bolívar, Venezuela (Obtenida a partir del proceso Bayer, antes de la etapa de calcinación)	Sólido blanco con un ligero tono rosado Densidad: 2,4 g/ml Composición (% en peso): Al 28,9%; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,009%; TiO <sub>2</sub> 0,003%; Na <sub>2</sub> O 0,52%; CaO 0,044%; H <sub>2</sub> O 70,524%
Soda Caustica	Empresa PEQUIVEN	Solución líquida translúcida Densidad: 1,49 g/ml Composición (% en peso): NaOH 50%; H <sub>2</sub> O 50%.
Agua destilada	Universidad Central de Venezuela	Solución líquida translúcida Densidad: 1 g/ml, pH: 7.

### **III.2 OBTENCIÓN DE LA SOLUCIÓN DE ALUMINATO DE SODIO**

A partir de la alúmina hidratada, se buscó conseguir la solución de aluminato de sodio con el menor contenido de agua y soda caustica, cumpliendo con la disolución total de la alúmina y tomando en cuenta la temperatura de disolución. Este procedimiento se llevó a cabo partiendo de la preparación de un aluminato de sodio con un contenido de 10 g de alúmina, 40 g de agua y 40 g de soda caustica, cantidad utilizada en trabajos anteriores (Yáñez (2013) y García y col. (2013)) partiendo de hidróxido de aluminio  $\text{Al(OH)}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  de Aldrich, siendo 40 g el contenido máximo de soda caustica para la disolución de la alúmina trihidratada y como punto mínimo se utilizó la composición del aluminato de sodio sólido (48,94% p/p  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 30,46% p/p  $\text{Na}_2\text{O}$ ).

La realización de estas experiencias se dividieron en dos etapas indicadas, en la tabla N°7 se muestran las experiencias realizadas. La disolución se realizó bajo calentamiento, controlando cada 5 minutos la temperatura, de modo de conocer bajo qué condiciones se originó la disolución. A medida que se varió la cantidad del componente analizado en cada una de las experiencias anteriores se tomó nota de la temperatura.

Tabla N° 7. Experiencias para la preparación de la solución de Aluminato de Sodio

Etapa	Experiencias
1.- Variación de la cantidad de soda cáustica (Manteniendo fija la cantidad de agua)	1. 10 g Alúmina, 40 g Agua 40 g Soda caustica. 2. 10 g Alúmina, 40 g Agua 30 g Soda caustica. 3. 10 g Alúmina, 40 g Agua 25 g Soda caustica. 4. 10 g Alúmina, 40 g Agua 18,75 g Soda caustica. 5. 10 g Alúmina, 40 g Agua 12,5 g Soda caustica. 6. 10 g Alúmina, 40 g Agua 7,5 g Soda caustica. 7. 10 g Alúmina, 40 g Agua 5,62 g Soda caustica.
2.- Variación de la cantidad de agua (Manteniendo fija la cantidad de soda cáustica)	Una vez obtenida la menor cantidad de soda se toma como base y se procedio a variar la cantidad de agua. Para todos los casos se empleó 10 gr de Alúmina y la menor cantidad de soda caustica. Resultando las siguientes experiencias: 1. 30 g de Agua. 2. 20 g de Agua. 3. 10 g de Agua. 4. 0 g de Agua.

### III.3 SINTESIS DE ZEOLITAS

Para la preparación del gel de síntesis es necesario:

- Solución de Aluminato de Sodio
- Solución de Silicato de Sodio ( 8,43% p/p Na<sub>2</sub>O, 27,18 % p/p SiO<sub>2</sub>, 64,4% p/p H<sub>2</sub>O)
- Agua destilada
- Solución de Soda Caustica (50% p/p NaOH).

Los materiales fueron agregados con sus cantidades respectivas de acuerdo a las relaciones molares  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ;  $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$ ;  $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$ , las cuales pueden ser expresadas por mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como:  $n\text{SiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $x\text{Na}_2\text{O}$ ;  $y\text{H}_2\text{O}$ . Esta composición sin tomar en cuenta el agua es útil para la representación gráfica en un diagrama triangular similar al de la Figura N°6. Para representar este diagrama se utilizó el programa ProSim Ternary Diagram 1.0, en donde se ubicaron los valores de composición estudiados y la fase obtenida identificada por su patrón de difracción de rayos X (DRX).

En primer lugar se reprodujeron síntesis reportadas en trabajos anteriores (García y col., 2013; Yáñez, 2013; Contreras y Rondón, 2014), sustituyendo el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  de Aldrich por la alúmina trihidratada de CVG Bauxilum. En la Tabla N°8 se muestran las composiciones de la mezcla de síntesis usadas en cada caso. La solución de aluminato de sodio a emplear fue preparada bajo las condiciones de menor cantidad de soda caustica y agua requeridas, a fin de lograr un mayor intervalo de relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  en la mezcla de síntesis y disminuir la cantidad a usar de agua para menores costos. El resto de las experiencias de síntesis fueron planificadas con el objetivo de cubrir un intervalo de composiciones y establecer la influencia del contenido de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{SiO}_2$  en la mezcla de partida

Tabla N° 8. Composición molar de las mezclas de síntesis para las experiencias a reproducir de trabajos anteriores.

	Tc *	Temp	Fase esperada	SiO2/ Al2O3	Na2O/ SiO2	H2O/ Na2O	SiO2	Al2O3	Na2O	H2O	Referencia
1	2h	100°C	ZA	2	3	40	2	1	6	240	García y col.
2	4h	100°C	FAU	4	1,65	40	4	1	6,6	264	García y col.
3	4h	100°C	HSOD	2	3	20	2	1	6	120	Contreras y Rondón

\*Tc= tiempo de cristalización

Un cálculo tipo de las cantidades utilizadas de reactivos se encuentra en la sección de anexos, cálculos tipos N°1. Los materiales de laboratorio necesarios para las experiencias de síntesis se listan en la tabla N°9.

Tabla N° 9. Materiales de laboratorio a utilizar en cada síntesis

1 envase plástico	Picnómetro 10 ml
Beackers	vidrio de reloj
1 agitador magnético	Kitazato y embudo Bushner
Agitador de vidrio	Papel de filtro y papel pH
Plancha de agitación y calentamiento	Pizeta
Cilindro graduado de 10 ml	Estufa
Pipeta 10 ml, 25 ml y 50 ml.	Balanza

El procedimiento se realizó de la misma forma en que se llevó a cabo las anteriores experiencias (Yáñez, 2013) y consta de los siguientes pasos:

1. Determinar los reactivos a usar fijando la cantidad de material, fuente de silicio, a partir de la composición de la mezcla de síntesis.
2. Preparación de solución 1: Incorporar la mitad de la cantidad de agua destilada a utilizar con la solución de silicato de sodio necesaria.
3. Preparación de solución 2: Incorporar a la solución de aluminato de sodio requerida la mitad de agua destilada a utilizar y la soda caustica.
4. Agregar la solución 2 a la solución 1 manteniendo una agitación constante durante una hora, con la finalidad de obtener una mezcla homogénea
5. Llevar a la estufa por el tiempo requerido de cristalización a una temperatura de 100°C.
6. Filtrar y lavar con agua filtrada (en vez de agua destilada) la muestra hasta un pH 10 aproximadamente.
7. Secar en la estufa por 24 horas a 100°C.

Para las experiencias que requirieron neutralización por la baja relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  se realizó la neutralización del exceso de NaOH agregando la cantidad requerida de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Se ensayaron dos procedimientos: (i) agregando el ácido después de la formación del silicoaluminato (ii) Agregando el ácido a la solución de silicato de sodio de partida (Solución 1).

### III.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS

#### III.4.1 Difracción de rayos X (DRX):

Mediante el uso de esta técnica se puede identificar la estructura cristalina del sólido resultante en la síntesis, comparando los patrones de DRX de las muestras con los patrones de DRX de referencia para el tipo de zeolita esperada. En las figuras N°10, N°11 y N°12, se muestran los patrones de DRX característicos de la zeolita A, Hidroxisodalita y Faujasita respectivamente. La presencia de líneas de difracción adicionales a las esperadas indica contaminación con otras fases cristalinas.

Los análisis de DRX fueron realizados en un difractómetro de rayos X marca Bruker AXS modelo D-8 ubicado en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) y analizadas de 5 a 60 °2θ a una velocidad de 2 °2θ/min.

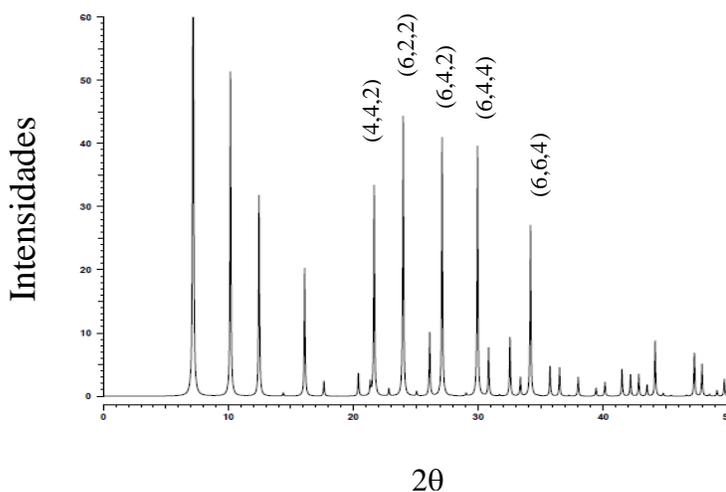


Figura N° 10 Patrón de DRX de la zeolita LTA hidratada (Treacy y Higgins, 2001)

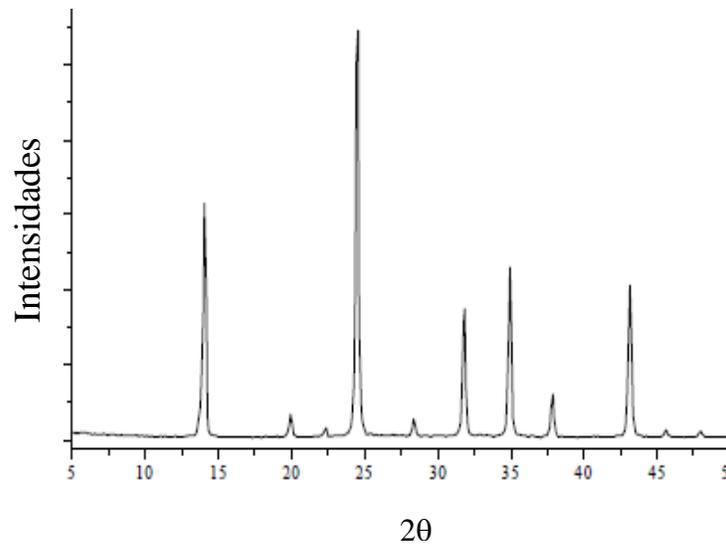


Figura N° 11 Patrón de DRX de la zeolita HSOD (Gómez, 2001).

Cabe destacar que para el caso específico de las zeolitas tipo Faujasita, las versiones sintéticas denominadas X y Y poseen un patrón de DRX con las mismas líneas características, pero ubicadas a ángulos  $2\theta$  ligeramente diferentes. Como ya se indicó en el marco teórico, las zeolitas X y Y difieren en el valor de la relación Si/Al de la estructura. Este valor puede ser determinado haciendo uso del patrón de DRX, de la siguiente forma:

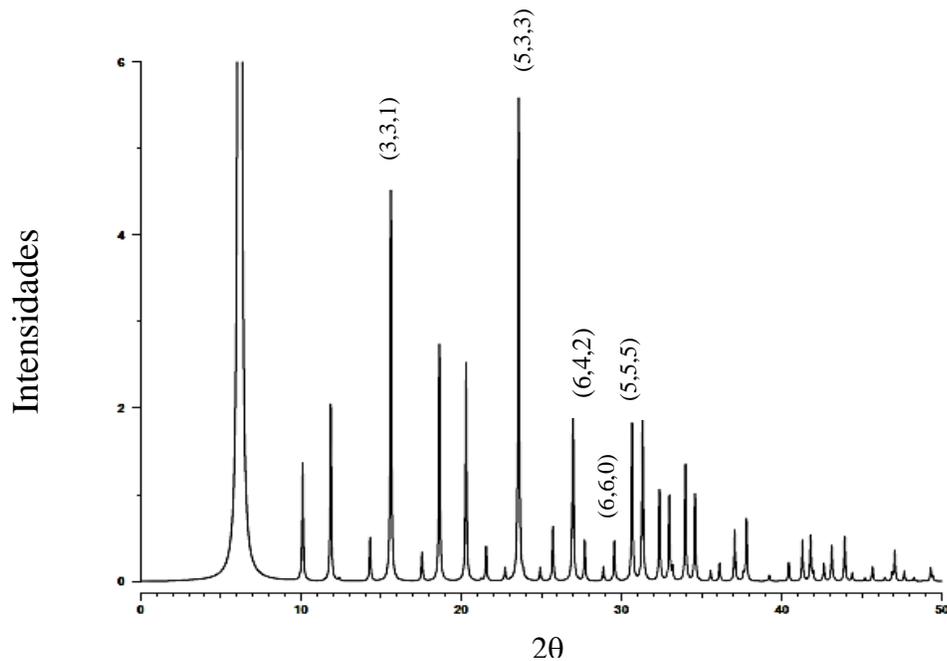


Figura N° 12 Patrón de DRX de la zeolita FAU (Treacy y Higgins, 2001).

Una vez identificada las estructuras cristalinas se puede calcular el parámetro de celda pero para ello se debe hallar la distancia interplanar dada por la ley de Bragg:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta}$$

Dónde:

$d_{hkl}$  = Distancia entre los planos de reflexión presentando los índices de Miller hkl (Å).

n = Número entero que representa el orden de difracción.

$\lambda$  = Longitud de onda de la radiación de rayos X, la cual para la radiación K $\alpha$  de cobre es 1,5404 Å.

$\theta$  = Ángulo correspondiente a la línea de difracción de índices h,k,l.

Cabe destacar que se deben conocer los índices de Miller correspondientes a cada línea de difracción (Van Bekkum, 2007), y con ayuda de estos y la distancia interplanar, se puede hallar el parámetro de celda, mediante la siguiente ecuación, que pertenece a un sistema cristalino cúbico:

$$a_0 = [(d_{hkl})^2 \times (h^2 + k^2 + l^2)]^{1/2}$$

Dónde:

h,k,l: Índices de Miller de cada línea de difracción (adim).

Siendo posible calcular un valor  $a_0$  para cada línea de difracción seleccionada. El promedio de los valores  $a_0$  para las líneas tomadas, se toma como el parámetro de celda unitaria de la zeolita. Las zeolitas cúbicas solo poseen un parámetro de celda, como es el caso de las zeolita A y Faujasita (Giannetto, 1990), para estas últimas se ha correlacionado el parámetro de celda con la relación Si/Al estructural de la zeolita. Al respecto varios investigadores han reportado una relación lineal entre el contenido de átomos de aluminio en la estructura con el parámetro de celda, como se puede observar en la siguiente ecuación propuesta por Breck y Flannigen (Giannetto, 1990):

$$N_{Al} = 115,2 \times (a_0 - 24,191)$$

Dónde:

$N_{Al}$ : Número de átomos de aluminio por celda unitaria.

Además, para la estructura de la Faujasita se cumple que:

$$N_{Al} + N_{Si} = 192$$

De modo tal que se puede determinar el valor de  $N_{Al}$  y  $N_{Si}$  y así, de esta manera se obtiene la relación Si/Al intrarreticular con la ecuación:

$$\frac{Si}{Al} = \frac{N_{Si}}{N_{Al}}$$

### III.4.2 Capacidad de adsorción de agua

Para la determinación de la capacidad de adsorción de agua (expresada como porcentaje de cantidad agua adsorbida), se empleó el procedimiento descrito por San Cristóbal y colaboradores (2010). Este procedimiento consiste en los siguientes pasos: tomar 1 gramo de muestra (peso “a” en gramos), calentar en una mufla a 300 °C por 2 horas, dejar enfriar en un desecador y se pesa nuevamente (peso “b” en gramos). La pérdida de masa determina la capacidad de absorción de agua de la muestra original ( $Ca_o$ ) y es calculada mediante la ecuación siguiente:

$$Ca_o = \frac{(a - b)}{b} \times 100\%$$

Posteriormente las muestras son sometidas a hidratación en una atmósfera a 35% de humedad relativa (obtenida en un recipiente que contiene una solución saturada de NaCl) por 24 horas. Después de este tiempo, las muestras son pesadas (peso “c” en gramos) y se determina la capacidad de adsorción de la muestra hidratada ( $Ca_h$ ).

$$Ca_h = \frac{(c - b)}{b} \times 100\%$$

## CAPÍTULO IV

### PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección los resultados son presentados y discutidos en función de los objetivos planteados en el trabajo.

#### IV.1 FORMACIÓN DE ALUMINATO DE SODIO

La preparación de la solución de aluminato de sodio fue realizada en dos etapas, de acuerdo a lo indicado en la tabla N° 7.

##### *Variación del contenido de soda caustica.*

Para 10 g de alúmina y 40 g de agua, se varió la cantidad de soda caustica entre 40 y 5,6 gr, midiendo la temperatura a la cual se logró la disolución del sólido. En el Figura N°14, se representa la temperatura de disolución de la alúmina en función de la cantidad de soda requerida. Partiendo de 40 g de soda hasta 12,45 g de soda, se logra disolver la alúmina, obteniendo soluciones de diferente aspecto en cada caso. En la Figura N°13 se muestra una foto con las soluciones preparadas, de izquierda a derecha aumenta la cantidad de soda y por ende de volumen de solución. En la muestra N°1, con la mayor cantidad de soda, se logró obtener aluminato de sodio con apariencia de una solución clara, y a medida que se disminuía la cantidad de soda cáustica aumentaba la viscosidad así como su tonalidad amarillenta, como se puede apreciar en la Figura N°13 donde el beacker del extremo izquierdo contiene la menor cantidad de soda caustica para la cual se obtuvo disolución hasta el beacker del extremo derecho que contiene la mayor cantidad de soda. Para todas las soluciones se observó un precipitado en el fondo del recipiente de color anaranjado, posiblemente de hidróxido de hierro ya que la alúmina proporcionada por CVG Bauxilum, contiene impurezas de este metal.



Figura N° 13 Soluciones de aluminato preparadas variando la cantidad de soda caustica.

A pesar de que en la muestra N°5 con 12,5 g de soda, se logró la disolución de la alúmina trihidratada, la temperatura alcanzada sobrepasaba la temperatura de ebullición del agua ( $100^{\circ}\text{C}$ ), causando así la pérdida de masa debido a la evaporación. El resultado luego de apagado el calentamiento fue que la muestra se solidificó parcialmente, ésta tenía apariencia de un líquido viscoso o gel, siendo muy difícil de manipular.

Por otra parte, las últimas dos muestras con la menor cantidad de soda alcanzaron temperaturas muy elevadas, sin posibilidad de medición, produciendo la pérdida de todo el material líquido, por lo tanto estos dos valores fueron descartados para los análisis. De este modo, las condiciones de mejor disolución fueron seleccionadas para 18,75 g de soda, 40 g de agua y 10 g de alúmina, ya que, la temperatura de disolución no ocasionó grandes pérdidas de masa y la solución poseía una viscosidad manejable, siendo estos unos de los parámetros a considerar al momento de optimizar el proceso a escala industrial. La proporción encontrada corresponde a la siguiente composición: 16,97 % p  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 22,51% p  $\text{Na}_2\text{O}$  y 60,45% p  $\text{H}_2\text{O}$ .

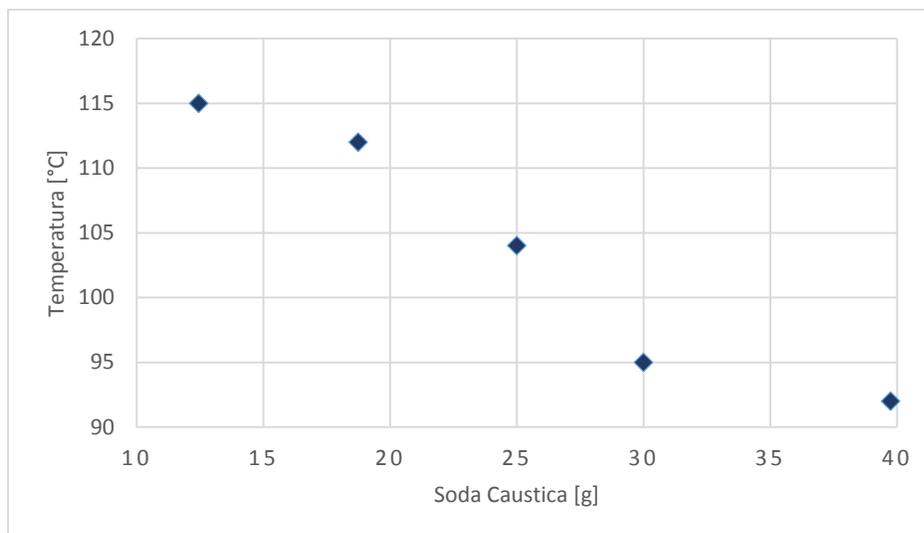
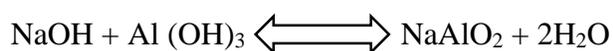


Figura N° 14 Variación de la cantidad de Soda Caustica vs Temperatura de disolución.

En el Figura N° 14, se observa que a medida que aumenta la cantidad de soda caustica se alcanza la disolución de la alúmina trihidratada a menor temperatura, esto se debe a que la formación de aluminato de sodio ( $\text{NaAlO}_2$ ) es favorecida por el incremento de temperatura y concentración de  $\text{NaOH}$  (Velásquez, 2008), ya que, esta es una reacción endotérmica.



Según la ecuación anterior, se podría obtener  $\text{NaAlO}_2$ , con la misma cantidad molar de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y  $\text{NaOH}$ . Partiendo de que la alúmina proporcionada contiene 28,9% en peso de aluminio, equivalente a 83% en peso de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , se tiene que los 10g de alúmina usados contienen a 0,106 mol  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , de modo que por la estequiometría de la reacción, la disolución se debería de llevar a cabo con 0,106 mol  $\text{NaOH}$  (4,256g  $\text{NaOH}$  equivalente a 8,6g soda caustica 50% p/p) (Ver Anexo, calculo tipo N°2). Sin embargo, a nivel de las muestras realizadas esto no se cumplió, ya que, la disolución a la que se pudo llegar fue de 10g alúmina trihidratada y 12,5g soda Caustica. Este resultado se puede atribuir al hecho de que el aluminato de sodio del cual proviene la alúmina trihidratada de CVG Bauxilum, es preparado a una temperatura alrededor de los 140°C y una presión de 4 atm, en recipientes sellados (Velásquez, 2008), y en el laboratorio se trabajó a presión atmosférica, la solución se preparó en un beacker el cual fue sellado

en su parte superior con papel parafilm con la finalidad de evitar cualquier pérdida por evaporación, sin embargo, a elevadas temperaturas el papel se consumía y como consecuencia se generaban pérdidas de calor y de masa.

*Variación del contenido de agua destilada.*

De la sección anterior se seleccionó la muestra N°4 (18,75g soda caustica), a partir de esta, se comenzó a variar la cantidad de agua destilada presente, de 30 hasta 0 g de agua. A fin de mantener un volumen adecuado de solución para la experiencia sin agua adicional se utilizó el doble de cantidad de soda caustica y de alúmina, 37,5 g y 20 g respectivamente.

Para todas las muestras ensayadas, se obtuvo la disolución de la alúmina. La condición de disolución con solo soda caustica sin agua adicional, fue tomada como la más conveniente para la realización de las síntesis en el presente trabajo.

En el Figura N°15, se representa la temperatura de disolución de la alúmina en función de la cantidad de agua para las muestras preparadas, donde se evidencia que la temperatura de disolución se incrementa al aumentar la cantidad de agua destilada presente. Este comportamiento puede ser explicado en base a lo expuesto en la sección anterior, donde se hace referencia que la formación de aluminato se verá favorecida a altas temperaturas y concentraciones de NaOH, al tener mayor proporción de agua en la mezcla, la concentración de la NaOH disminuirá requiriendo así mayor temperatura para lograr la disolución.

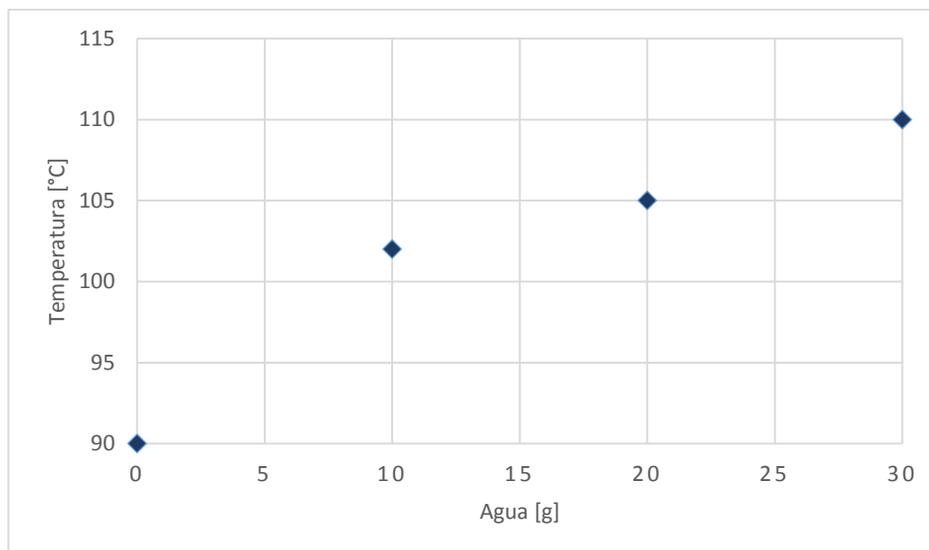


Figura N° 15 Variación de la cantidad de agua vs Temperatura de disolución.

Como información adicional se puede ver en el Anexo N°3, la composición másica, la temperatura y tiempo de disolución de la alúmina para cada una de las experiencias ensayadas.

#### **IV.2 EVALUACIÓN DE LA SUSTITUCIÓN DE LA FUENTE DE ALUMINIO EN SÍNTESIS DE ZEOLITA YA REALIZADAS**

Una vez seleccionada las condiciones de preparación de la solución de aluminato de sodio, se procedió a realizar las síntesis reportadas en trabajos anteriores (Ver Tabla N°8) usando soluciones de aluminato de sodio preparadas disolviendo  $\text{Al}(\text{OH})_3$  de Aldrich en soda cáustica, con el fin de comprobar la reproducibilidad de las síntesis y evaluar el desempeño de la alúmina trihidratada de CVG Bauxilum como fuente de aluminio. Estos resultados posteriormente sirvieron de guía en la definición del intervalo de composiciones donde se podría obtener una fase zeolítica cristalina.

En las Figuras N°16, N°17 y N°18, se muestran los patrones de DRX de los sólidos sintetizados a partir de silicato de sodio de Glassven C.A y aluminato de sodio preparado en la sección anterior, comparados con el patrón de DRX de la muestra sintetizada con aluminato de sodio preparado con el reactivo de Aldrich. Además en cada uno de los patrones, se hace referencia a las líneas representativas a posibles

impurezas existentes en las muestras (A= Zeolita A, F= Zeolita Faujasita, H= Zeolita Hidroxisodalita).

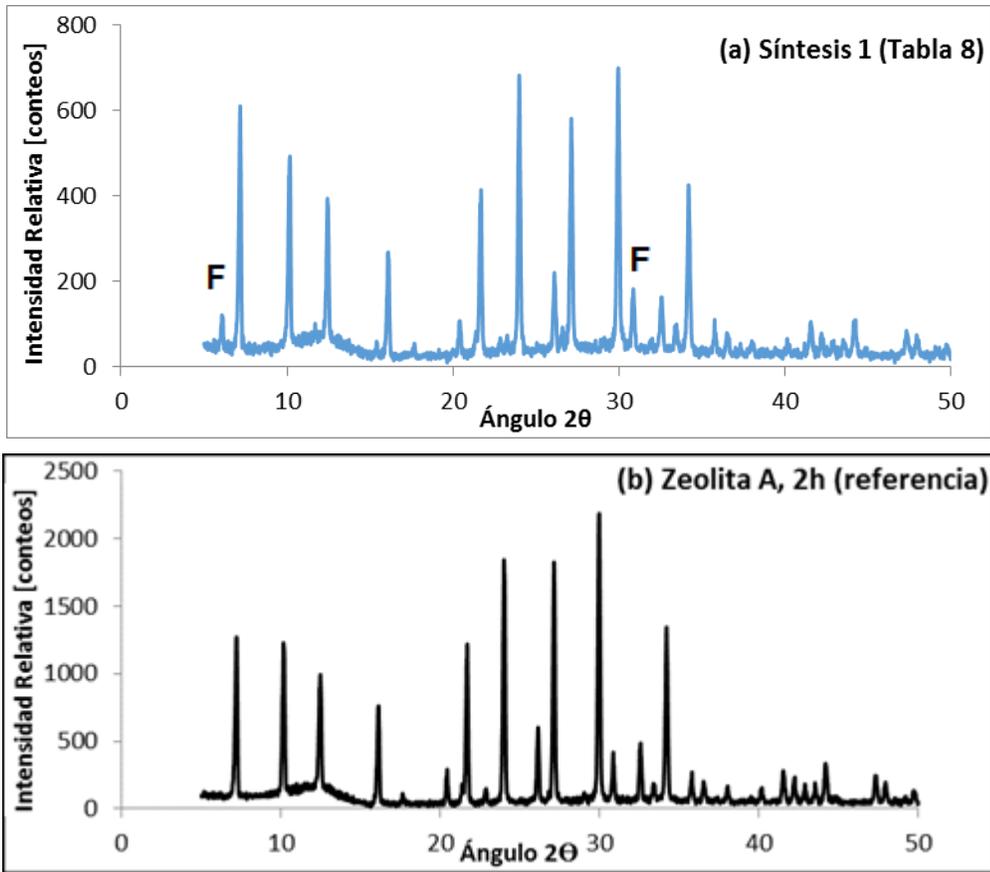
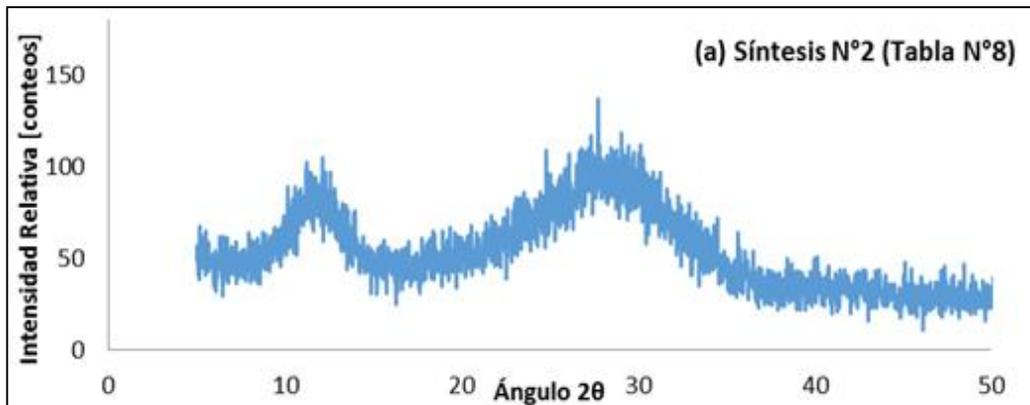


Figura N° 16 Patrones de DRX de los sólidos (a) Síntesis N°1 de la tabla N°8 y (b) zeolita A obtenida en la referencia “García y col. (2013)



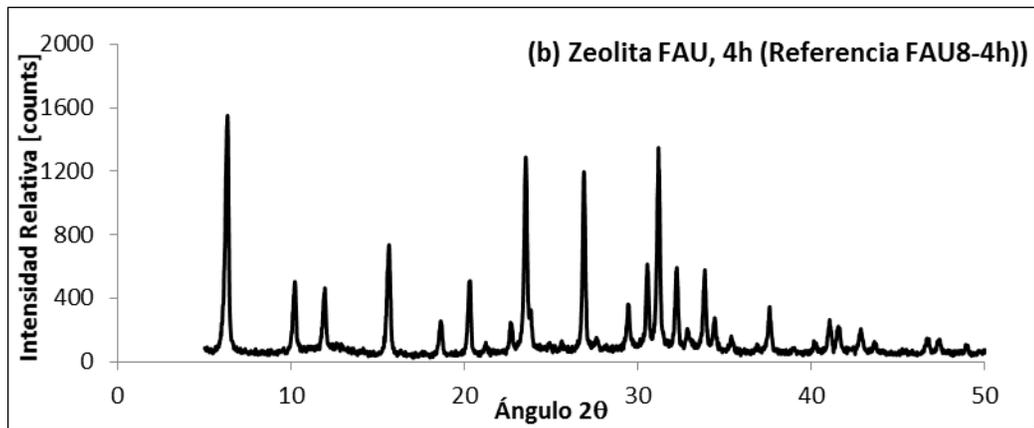


Figura N° 17 Patrones de DRX de los sólidos (a) Síntesis N°2 de la tabla N°8 y (b) Zeolita Faujasita (García y col. 2013).

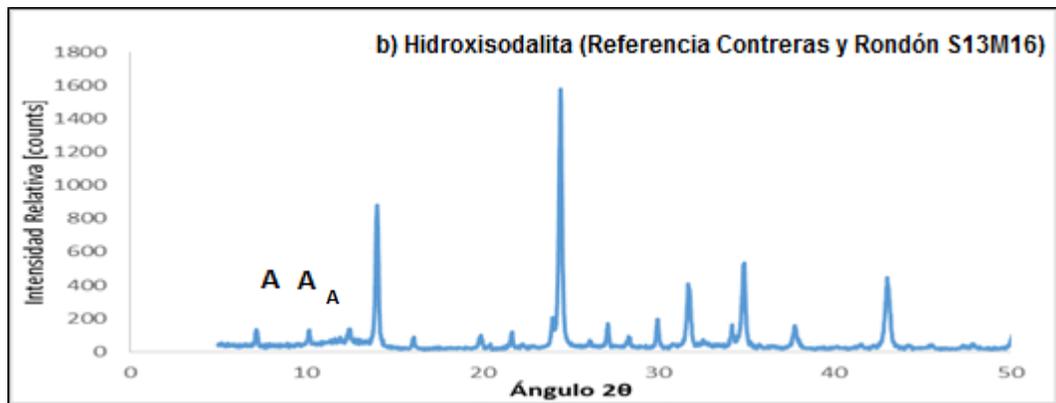
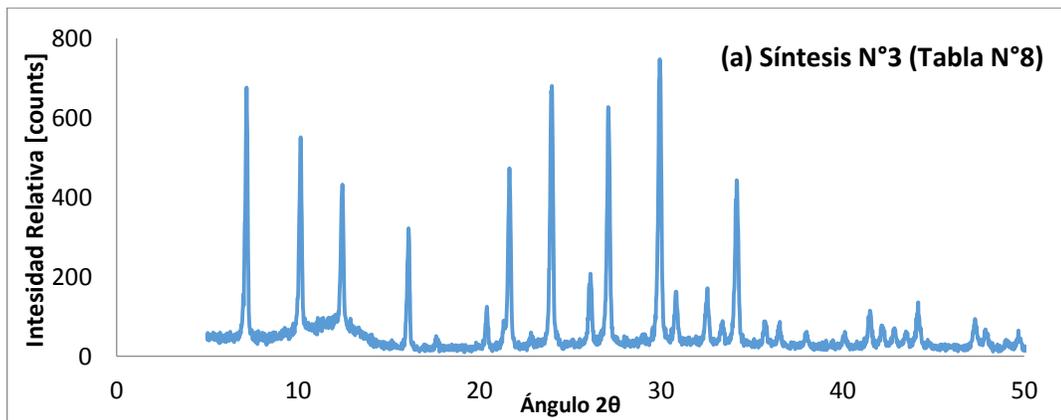


Figura N° 18. Patrones de DRX de los sólidos (a) Síntesis N°3 de la tabla N°8 y (b) zeolita Hidroxisodalita (Contreras y Rondón, 2014).

Mediante la comparación de los patrones DRX de los sólidos sintetizados con los obtenidos en los trabajos de referencia, se tiene las siguientes observaciones:

- (i) Para las condiciones de síntesis de zeolita A, el patrón de DRX del sólido muestra las líneas de DRX características de esta zeolita, con una baja proporción de zeolita FAU, indicada por la línea DRX de baja intensidad aproximadamente a  $6^\circ 2\theta$ , atribuida a la fase FAU. El resto de las líneas DRX de esta fase no son distinguibles, dado que la primera línea a  $6^\circ 2\theta$  es la de mayor intensidad.
- (ii) Para las condiciones de síntesis de FAU, el patrón de DRX es típico de un sólido amorfo.
- (iii) Para las condiciones de síntesis de HSOD, se obtuvo un patrón DRX típico de zeolita A, estando ausente líneas de DRX de otras fases cristalinas. Mientras que en el patrón DRX de la muestra sintetizada en el trabajo de referencia, las líneas DRX de HSOD son las de mayor intensidad, con líneas DRX de baja intensidad atribuida a la zeolita A, indicando que la muestra está constituida por HSOD contaminada con zeolita A.

A partir de las observaciones anteriores, se puede evidenciar que existe un retardo en la aparición de la fase cristalina en cada una de las muestras ensayadas. Por ejemplo, para la muestra N°3, se obtuvo zeolita A, donde se esperaría la aparición de HSOD a mayor tiempo de cristalización, ya que de acuerdo a lo reportado por Kostinko (1986) y Giannetto (1990), la fase HSOD tiene mayor estabilidad con respecto a la zeolita A. Bajo el mismo razonamiento, en la síntesis reportada por Rondón y Contreras (2014) al observar líneas DRX de baja intensidad de zeolita A, se esperaría tener mayor proporción de esta zeolita a menor tiempo de cristalización. De igual forma se tiene el caso de la muestra N°2, donde se esperaría que al aumentar el tiempo de cristalización será posible reproducir el resultado de zeolita Faujasita (muestra Fau8 (4h) de García y col.). En cuanto a la muestra N°1 se obtuvo zeolita A pero contaminada con Faujasita, al comparar las intensidades de las líneas de DRX se observa que la muestra sintetizada con alúmina trihidratada posee líneas de menor intensidad comparadas con las obtenidas en la muestra de la síntesis de referencia, sin embargo, vale destacar que las

muestras fueron analizadas en diferentes días, y no se garantiza que las condiciones de operación del equipo de DRX fueran iguales.

Las diferencias encontradas en las síntesis anteriores, se pueden atribuir al cambio de la fuente de aluminio. El patrón de DRX del hidróxido de aluminio de Aldrich y el de CVG Bauxilum se muestran en la figura N°19, donde se puede observar que son completamente iguales, salvo por la intensidad de las líneas de DRX que resulta mayor para el reactivo Aldrich. La diferencia en el comportamiento podría entonces ser atribuida a la composición química de los sólidos. En el caso del material de CVG se conoce que contiene impurezas de Fe, Ti y Ca, estos iones pudieran actuar de alguna forma retardando la cristalización. Para el reactivo Aldrich, no se reporta la presencia de otros iones en las especificaciones del reactivo, y además es completamente blanco, a diferencia del material CVG que presenta un ligero tono rosado, sin embargo, se requeriría el análisis químico de ambos reactivos para obtener información más detallada de estos. En la sección IV.3 se evidencia con mejor claridad el retardo en la aparición de la fase cristalina causado por el origen de la alúmina.

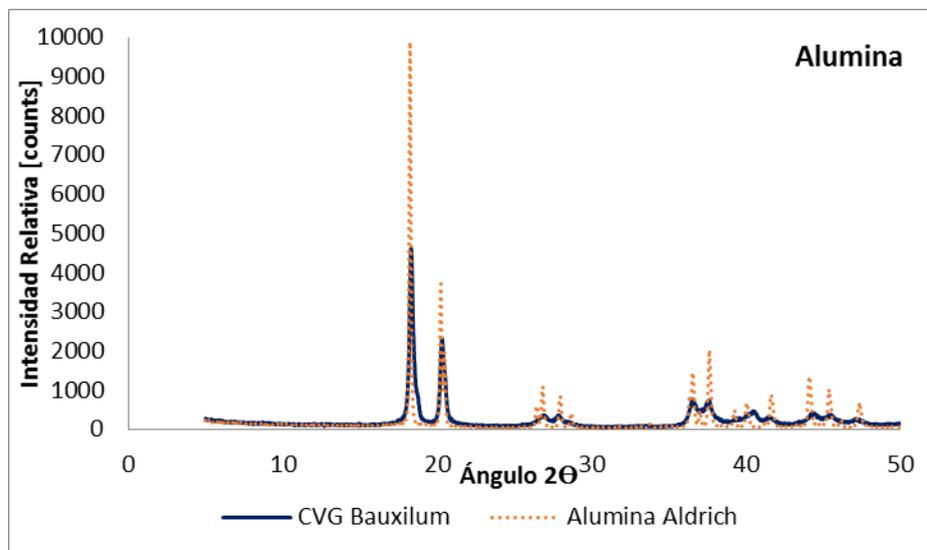


Figura N° 19 Patrón de DRX de alúmina trihidratada de CVG Bauxilum e Hidróxido de aluminio de Aldrich.

### **IV.3 VARIACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DE SÍNTESIS.**

A partir de los resultados anteriores, se comprueba la aplicabilidad de la alúmina de CVG Bauxilum como fuente de aluminio para la preparación de las zeolitas de interés, con algunas diferencias atribuidas a la presencia de impurezas en la alúmina. En función de esto, se planificaron una serie de experiencias indicadas en la tabla N°10, variando las relaciones molares en la mezcla de síntesis y en algunos casos el tiempo de cristalización, con el objetivo de cubrir el intervalo de composiciones donde se espera la obtención de las zeolitas de interés. La numeración de las síntesis corresponde al orden cronológico de preparación. En la tabla se indica la fase obtenida de acuerdo al análisis del patrón de DRX de los sólidos, luego en las siguientes secciones se dividen las experiencias en grupos donde es posible observar el efecto particular de cada variable considerada en este trabajo.

Tabla N° 10. Condiciones de síntesis utilizadas para explorar el desempeño de los materiales nacionales en la síntesis de zeolitas A, FAU e HSOD.

	Relaciones molares			% molares				Tiempo de cristalización, tc (h)	Resultado según patrón DRX
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O		
1	2	3	40	0,80	0,40	2,41	96,39	2h	A+Fau
2	4	1,65	40	1,45	0,36	2,39	95,79	4h	Amorfo
3	2	3	20	1,55	0,78	4,65	93,02	4h	A
4	2	1,33015	14,24	4,59	2,30	6,11	87,00	24h	HSOD
5	2	2	20	2,30	1,15	4,60	91,95	24h	HSOD
6	2	1	26,14	3,49	1,75	3,49	91,27	24h	Cancrinita
7	2	1	18,09	4,86	2,43	4,86	87,86	24h	Cancrinita
8	2	3	30	1,06	0,53	3,17	95,24	24h	HSOD
9	2	1,65	40	1,45	0,72	2,39	95,44	24h	A
10	2	1,65	20	2,77	1,38	4,56	91,29	24h	HSOD
11	2	1,33	25	2,77	1,39	3,69	92,16	24h	HSOD
12	6	1,21	40	1,97	0,33	2,38	95,32	18h	FAU + A
13	3	0,9	40	2,62	0,87	2,35	94,16	24h	HSOD +A
14	2	1	40	2,35	1,18	2,35	94,12	24h	Cancrinita
15	2	2	40	1,20	0,60	2,40	95,81	24h	A
16	4	1,65	20	2,79	0,70	4,60	91,92	24h	HSOD
17	2	0,9	24,09	4,15	2,08	3,74	90,03	24h	Cancrinita
18	3	0,9	24,09	4,18	1,39	3,76	90,66	24h	Cancrinita
19	4	1,65	40	1,45	0,36	2,39	95,79	18h	FAU
20	2	2	20	2,30	1,15	4,60	91,95	4h	A
21	4	0,98	40	2,42	0,61	2,37	94,61	18h	Fau+A

El efecto en el retardo de la cristalización expuesto en la sección anterior, se manifiesta nuevamente mediante la síntesis N°19, realizada con iguales relaciones molares de la mezcla de síntesis a las usadas en la síntesis N°2, empleando un mayor tiempo de cristalización (18 h). El patrón de DRX del sólido de la síntesis N°19 mostrado en la figura N°20, resultó característico de la zeolita faujasita, sin líneas de difracción adicionales de otras fases cristalinas, indicando así una buena pureza. A modo de comparación en la misma figura se incorpora el patrón de DRX de una zeolita X

comercial (línea punteada), puede observarse completa similitud en la posición de las líneas de DRX, indicando así que la faujasita obtenida corresponde a una zeolita tipo X. Las líneas de DRX de la muestra sintetizada presentaron menor intensidad, debido probablemente a un menor tamaño de agregado cristalino en esta muestra, también vale destacar que los dos análisis de DRX fueron realizados en diferentes días, y no se garantiza que las condiciones de operación del equipo de DRX sean iguales en las dos ocasiones.

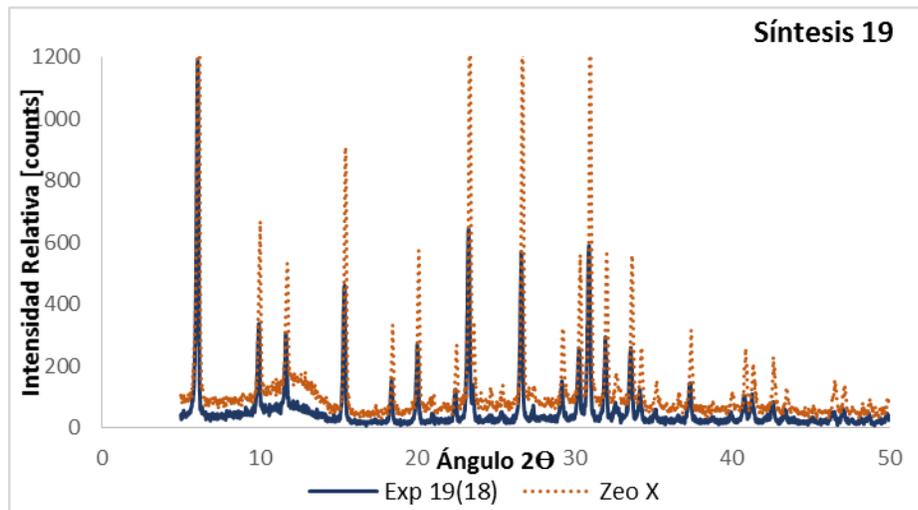


Figura N° 20 Comparación de patrones de DRX del sólido de la síntesis N°19.

#### **IV.3.1 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE AGUA EN LA MEZCLA DE SINTESIS PARA LA FASE SÓLIDA OBTENIDA**

Para estudiar la influencia del contenido de agua en la composición molar de partida se procedió a agrupar las síntesis realizadas con iguales relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  manteniendo constante el tiempo de cristalización variando la relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ . Para esta serie de muestras el patrón de DRX de cada una de ellas fue comparado con el DRX de un sólido del mismo tipo tomado como referencia, sintetizado en trabajos anteriores Contreras y Rondón (2014); Aponte y Ramírez (2015).

En primer lugar, tenemos las síntesis N°5 y N°15 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$  y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2$ ), con relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  de 20 y 40 respectivamente. Para la menor relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  se obtuvo Hidroxisodalita y para la mayor relación Zeolita A (Figuras N°21 y N°22).

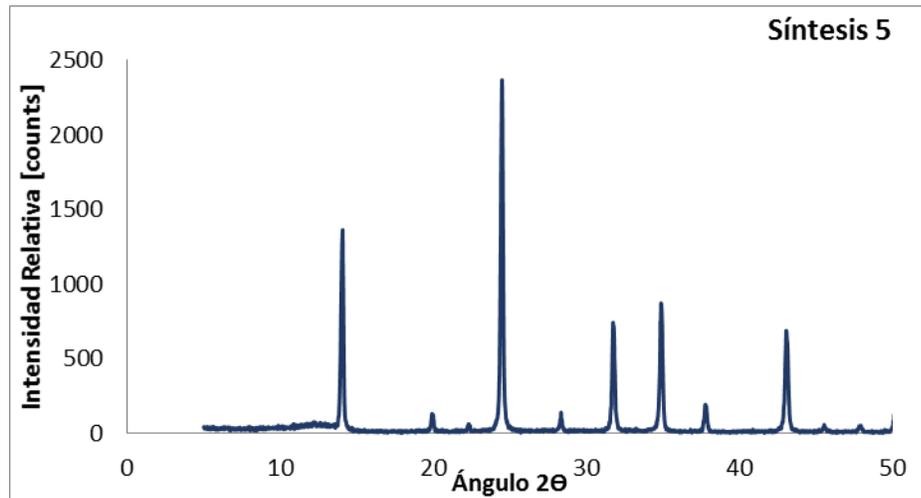


Figura N° 21 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 5.

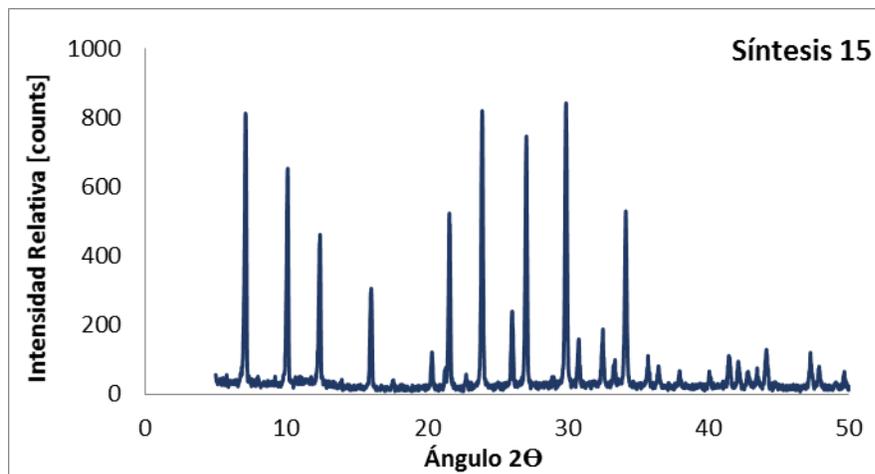


Figura N° 22 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 15.

Para las síntesis 9 y 10 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$  y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,65$ ), con relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  de 40 y 20 respectivamente, se obtuvo un resultado similar al de las síntesis 5 y 15, obteniendo HSOD para  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 20$  y zeolita A para  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$ . De modo que la variación en la relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  no influye en el resultado de la síntesis. Los

patrones de DRX de los sólidos de las síntesis 9 y 10 se presentan en la figura N°23 y N°24

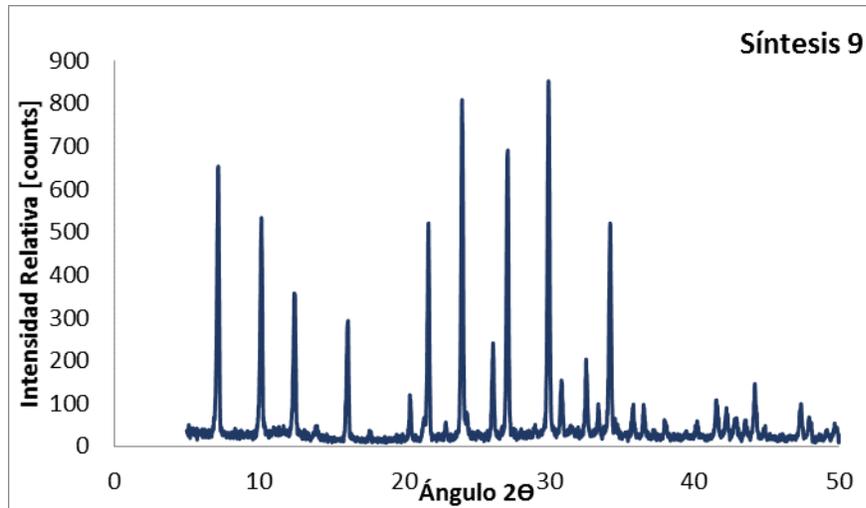


Figura N° 23 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 9.

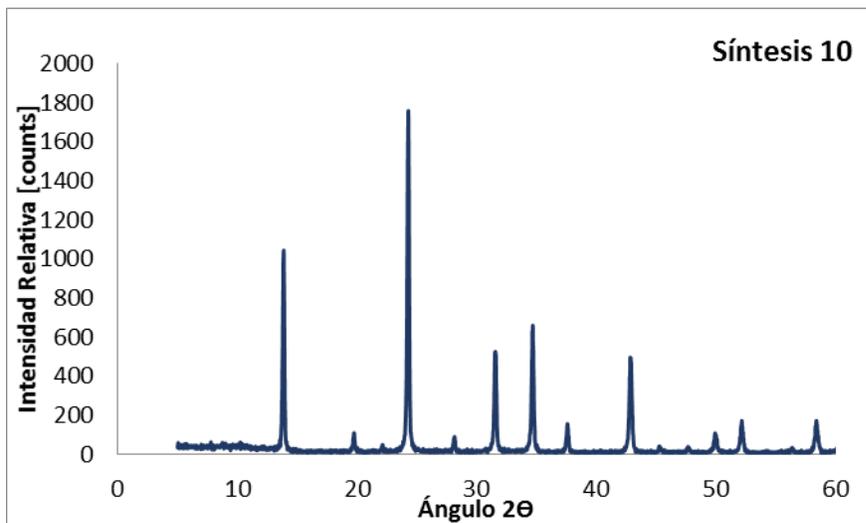


Figura N° 24 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 10.

Las experiencias 16 y 19 de la tabla N°10 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4$  y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1,65$ ), también ilustran el efecto de la relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  a pesar de no tener igual tiempo de cristalización, ya que la composición de la síntesis N° 19 ha sido ensayada en trabajos anteriores a 24 h de cristalización (García y col. 2013), resultando zeolita faujasita. Los patrones de DRX de los sólidos mostrados en las figuras N°25 y N°26, indican la

obtención de HSOD y zeolita faujasita para la menor relación y mayor relación  $H_2O/Na_2O$ , respectivamente.

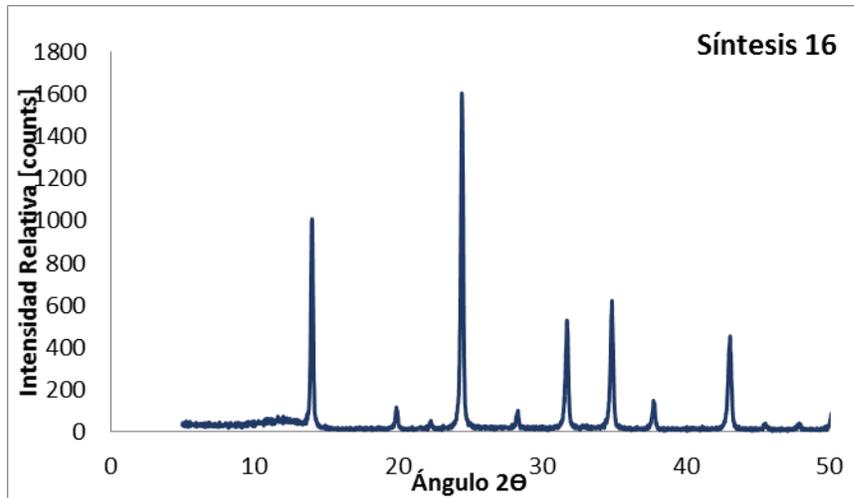


Figura N° 25 Patrón de DRX resultante de la síntesis 16.

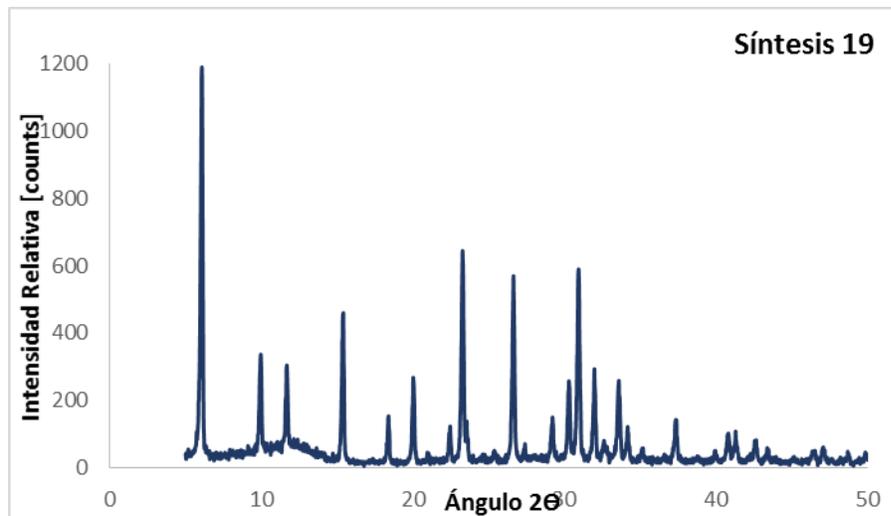


Figura N° 26 Patrón de DRX resultante de la síntesis 19.

Para los tres grupos de síntesis presentados, se obtuvo que la disminución de la cantidad de agua en la mezcla conduce a la formación de la zeolita Hidroxisodalita. Este comportamiento está de acuerdo a lo reportado por Kostinko (1986) sobre la proporcionalidad del tiempo de inducción con la relación  $H_2O/Na_2O$ . De este modo, la disminución de la relación  $H_2O/Na_2O$  lleva a una cristalización más rápida llevando al sistema a la fase más estable, en este caso constituido por la Hidroxisodalita.

Es importante destacar que el tiempo de cristalización también influye en la aparición de las fases cristalinas, es por ello, que no se puede tomar como regla general que a bajas relaciones  $H_2O/Na_2O$  se obtiene zeolita Hidroxisodalita. Tal es el caso de la muestra N°5 y N°20, donde esta última tuvo un tiempo de reacción de 4 horas produciendo zeolita A (Figura N°27) mostrando también la aparición de picos de Hidroxisodalita. Es de esperar que al aumentar el tiempo a 24 horas (como en la síntesis 5) se obtenga HSOD, ya que la zeolita A evolucionaría a la fase más estable al aumentar el tiempo de cristalización.

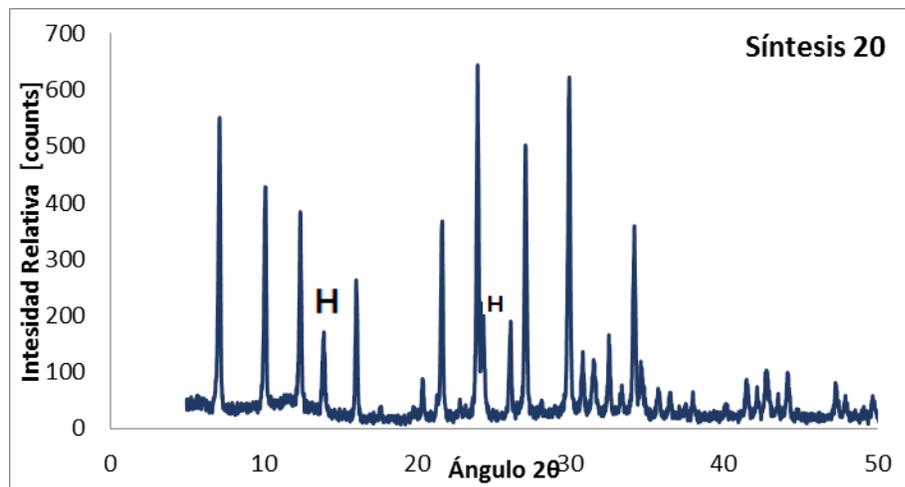


Figura N° 27 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 20.

Un aspecto importante cuando se reduce la cantidad de agua en la mezcla de síntesis, es el aumento de viscosidad en la mezcla, que dificulta notablemente la agitación, ya que se forma una especie de pasta sólida al intentar llegar a una relación  $H_2O/Na_2O$  mínima de 12 (experiencia N°4), esto fue alcanzado en una mezcla preparada sin añadir  $H_2O$  adicional, solo con el  $H_2O$  contenida en las soluciones de silicato y aluminato de sodio de partida, sin embargo, por los problemas operacionales descritos se tuvo la necesidad de agregar una mínima cantidad de  $H_2O$  para obtener una mezcla homogénea.

Por otra parte se tiene la síntesis N°8, donde se quiso disminuir la cantidad de agua de la muestra N°1, pero el tiempo de cristalización que se utilizó fue mayor por lo cual el resultado obtenido se puede atribuir tanto al tiempo de cristalización como a

la variación de la relación  $H_2O/Na_2O$ . A continuación en la Figura N°28 se muestra el DRX resultante de la muestra N°8 identificando en este líneas características de una zeolita tipo Hidroxisodalita.

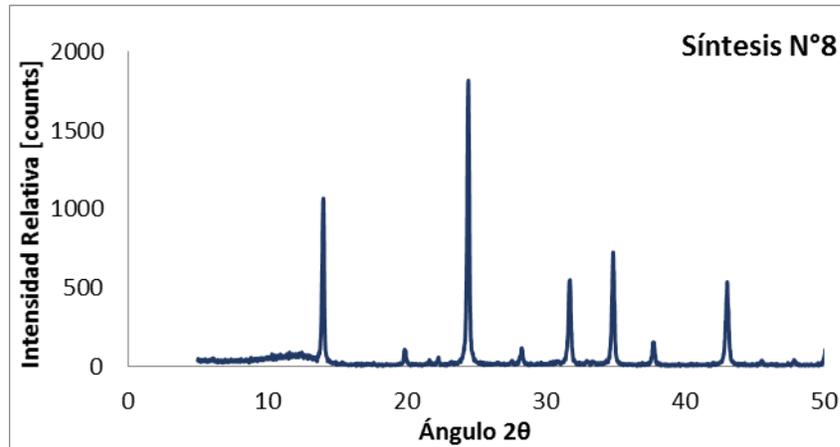


Figura N° 28 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 8.

#### IV.3.2 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE $SiO_2$ Y $Na_2O$ EN LA MEZCLA DE SÍNTESIS.

##### *Influencia de la relación $Na_2O/SiO_2$*

En cuanto al estudio de la influencia de la relación  $Na_2O/SiO_2$  en la composición molar de partida se procedió a agrupar las síntesis realizadas manteniendo constante el tiempo de cristalización y la relación de  $SiO_2/Al_2O_3$  y  $H_2O/Na_2O$ , variando la relación en estudio, y resultando así cuatro pares de síntesis indicadas en la Tabla N°11 donde se indica la fase final determinada por DRX. En la figura N°29 se presenta el patrón de DRX de la muestra N°21 para el resto de las síntesis ya el patrón de DRX ha sido mostrado en las Figuras (N°18 (a), N°27, N°21, N°24, N°23, N°22, N°26)

Tabla N° 11. Pares de síntesis con relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  variable. Para cada par se mantiene el tiempo de cristalización y las relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$

Par	Muestra	Tiempo de cristalización (h)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	Fase final por DRX
I	3	4h	2	3	20	A
	20	4h	2	2,00	20	A
II	5	24h	2	2,00	20	HSOD
	10	24h	2	1,65	20	HSOD
III	9	24h	2	1,65	40	A
	15	24h	2	2,00	40	A
IV	19	18h	4	1,65	40	FAU
	21	18h	4	0,98	40	FAU+A

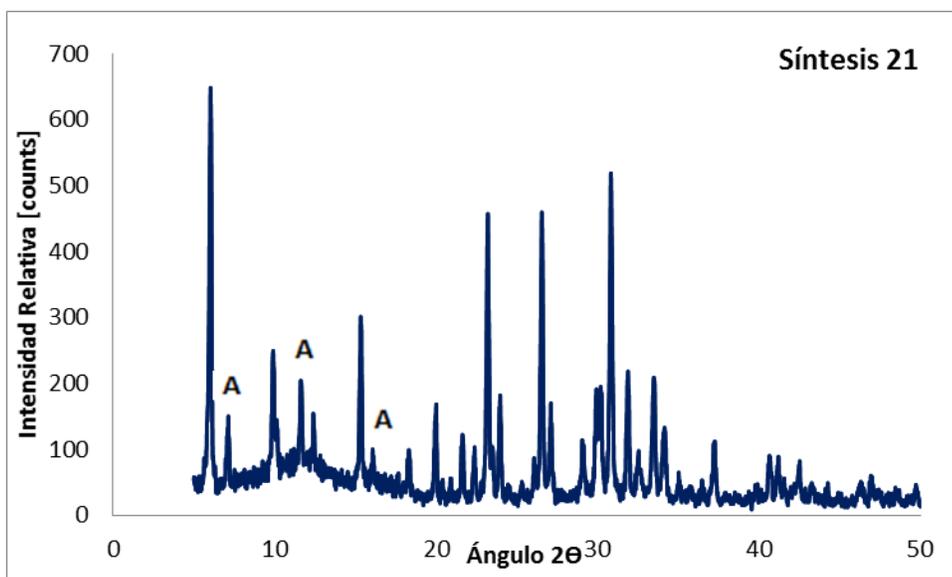


Figura N° 29 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 21.

De acuerdo a la bibliografía consultada (Kostinko, 1986), a menor alcalinidad disminuye la velocidad de cristalización, favoreciendo la formación de una fase cristalina menos estable (Ley de Ostwald), ya que aumenta el tiempo de inducción. La afirmación anterior se ha sustentado, argumentando que en medio básico aumenta la solubilidad de la sílice y la alúmina, lo que conlleva a una mayor concentración de

aniones aluminato y silicato, originando una nucleación más rápida. Sin embargo, en los tres primeros pares de síntesis, I, II y III, se puede decir, que la disminución de la cantidad de soda caustica en la mezcla no ocasiona variaciones en el tipo de fase zeolítica obtenida. Probablemente en el intervalo de concentraciones de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  evaluado, las concentraciones de los aniones silicato y aluminato no varían apreciablemente, como para originar un cambio de fase al variar la relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ . Sin embargo, lo obtenido anteriormente no se mantiene para el grupo IV, ya que, al disminuir la relación desde 1,65 a 0,98 se evidencia la presencia de una fase cristalina no esperada (zeolita A). Este resultado no concuerda a lo reportado en el trabajo de Gallardo y Mendoza (2011) donde se hace referencia a la disminución de la alcalinidad para obtener zeolita tipo faujasita, obteniendo esta fase cristalina sin la presencia de otra fase. En el caso de la muestra N°21 se esperaría entonces obtener faujasita aunque pudiese presentar una menor cristalinidad, pero al observar la presencia de líneas de difracción de rayos X característicos de zeolita A, se presenta la posibilidad de que la mezcla de síntesis no estuviera completamente homogénea al momento de la cristalización, lo cual pudiera justificar el resultado obtenido. Por ello se recomienda la repetición de esta síntesis, así como, la realización de un estudio de esta composición a diferentes tiempos de cristalización para evaluar la evolución en el tiempo de la fase zeolítica y determinar cuál es la fase formada inicialmente.

#### *Influencia de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$*

Las muestras 9, 19 y 12 de la Tabla N°10 permiten observar el efecto de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . En la Figura N°30, se muestra el patrón de DRX de la muestra 12, los DRX de las otras muestras corresponden a las Figuras N°23 y N°26 (muestras 9 y 19 respectivamente), presentadas en la sección IV.3.1. Para la menor relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 2$  se obtiene zeolita A (Muestra 9), y al aumentar la relación hasta 4 (muestra N°19) manteniendo las relaciones  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,65$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}= 40$ , se obtuvo una zeolita FAU bastante pura y cristalina, de acuerdo al patrón de DRX (Figura N°26). Un aumento adicional de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  a 6, produce zeolita FAU, de

acuerdo al patrón de DRX de la Figura N°30, vale notar que en esta muestra la relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  fue 1,21, menor a la usada en las dos muestras anteriores.

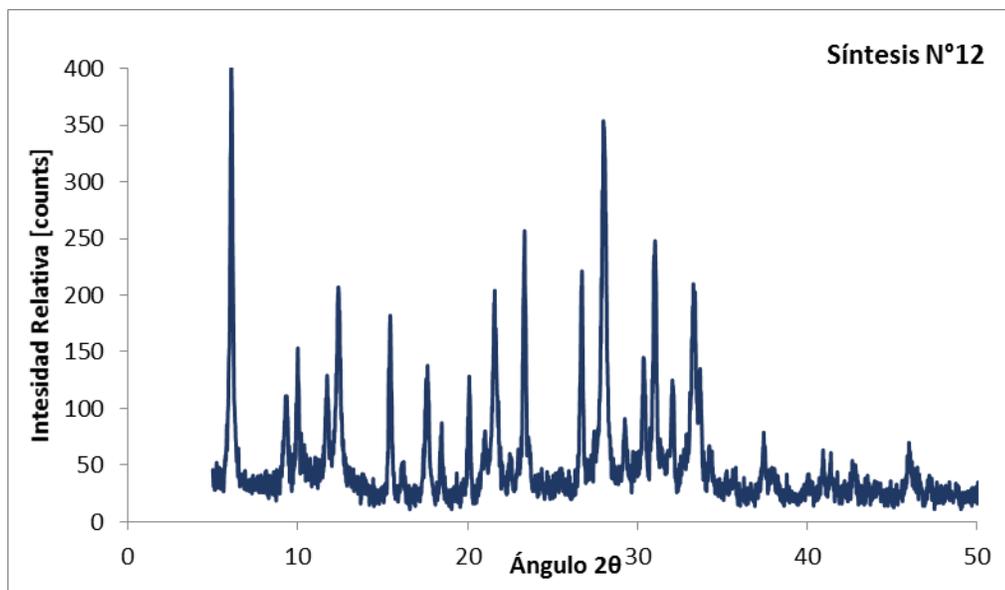


Figura N° 30 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 12.

Los resultados anteriores sugieren que un incremento en la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  favorece la formación de la zeolita FAU, en acuerdo a lo reportado por Kostinko y colaboradores (1986), para mezclas con relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 30$ . Sin embargo, la formación de la zeolita FAU no depende solo del aumento de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ya que como fue expuesto en la sección IV.3.1, la relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  tiene un efecto notable en la fase final que cristaliza. Por ejemplo las mezclas de síntesis de las muestra 16 y 19 poseen iguales relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ , y difieren en la relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ , la cual es igual a 20 en la mezcla de la muestra 16 produciendo HSOD, y tiene un valor de 40 en la mezcla de la muestra 19 donde se obtiene zeolita FAU. Igualmente, la relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  influye en la fase final que cristaliza, así por ejemplo la muestra 21, sintetizada a menor relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  (igual a 0,98) que la muestra 19, resultó ser una mezcla de fases (zeolita A+FAU). Estos resultados sugieren que el resultado final de la cristalización de zeolitas depende de la composición global de la mezcla de partida. En este sentido Masoudian y colaboradores (2013) reportan que al

aumentar la proporción de agua y disminuir la alcalinidad en la mezcla de partida, se favorece la formación de zeolita Faujasita.

#### IV.4 INFLUENCIA DE LA NEUTRALIZACIÓN DEL GEL DE SÍNTESIS.

Las soluciones de aluminato y silicato de sodio de partida, permiten una relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  mínima de 1,33015 (muestra N°4), debido al contenido de  $\text{Na}_2\text{O}$  que poseen, siempre y cuando se trabaje con relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ . Cuando se quiere disminuir la relación de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ , se hace necesario neutralizar la cantidad extra de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Este procedimiento se puede hacer utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tal como fue explicado en el marco metodológico. Las composiciones molares de las experiencias que requirieron neutralización se muestran en la Tabla N°12 donde se indica la fase obtenida según análisis DRX. En estas experiencias la cantidad de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  calculada (en la sección anexos N°4, se observa el cálculo tipo de la obtención de la cantidad de ácido sulfúrico a utilizar) para lograr la relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  fue agregada luego de mezclar las soluciones de aluminato y silicato de sodio.

Tabla N° 12. Resultados de experiencias realizadas con neutralización.

Muestra	Tc	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ agregado (mL)	Fase Final según patrón DRX
6	24h	2	1,00	26	0,99	Cancrinita
7	24h	2	1,00	18	0,99	Cancrinita
11	24h	2	1,33	25	0,16	HSOD
13	24h	3	0,90	40	0,32	HSOD
14	24h	2	1,00	40	0,99	Cancrinita
17	24h	2	0,90	24	1,24	Cancrinita
18	24h	3	0,90	24	0,32	Cancrinita

Los patrones de DRX de los sólidos finales se presentan en las Figuras N°31, N°32, N°33, N°34, N°35, N°36, N°37. A excepción de las muestras 11 y 13 donde se obtuvo HSOD, se obtuvo una nueva fase no observada hasta ahora en los trabajos previos realizados (Yáñez, (2013); García y col. (2013); Gallardo y Mendoza (2011)). Esta nueva fase de acuerdo a los patrones de DRX de las muestras 6, 7, 14, 17 y 18, resultó ser cancrinita (CAN).

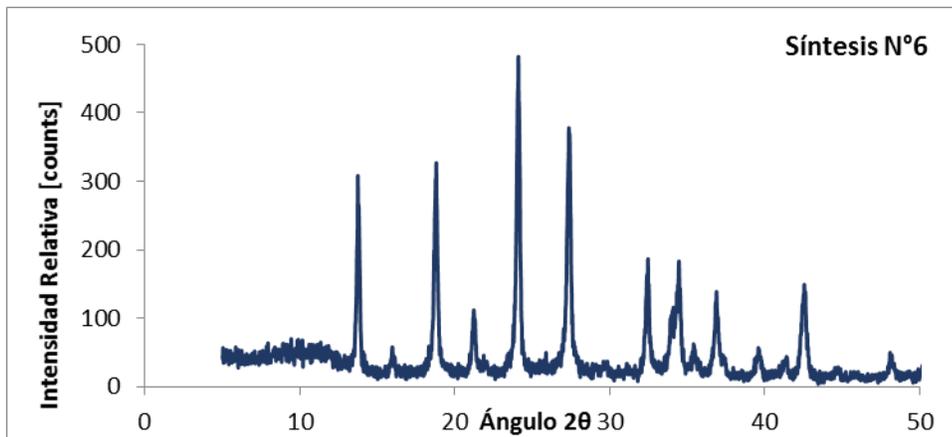


Figura N° 31 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 6.

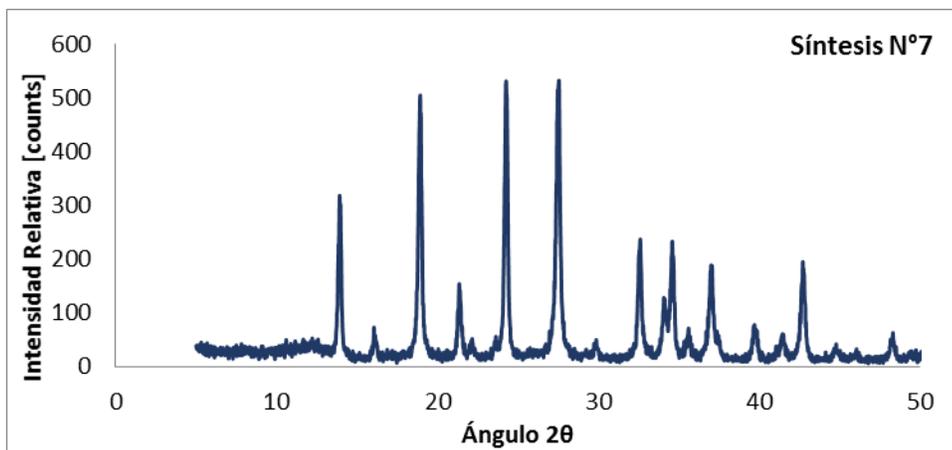


Figura N° 32 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 7.

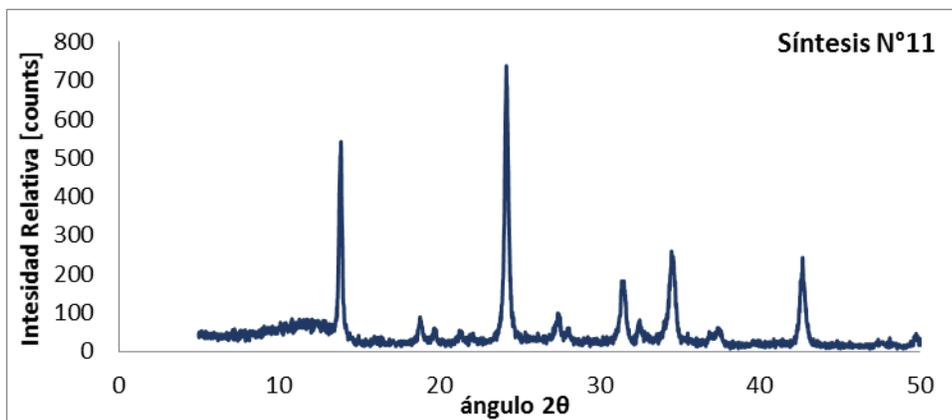


Figura N° 33 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 11.

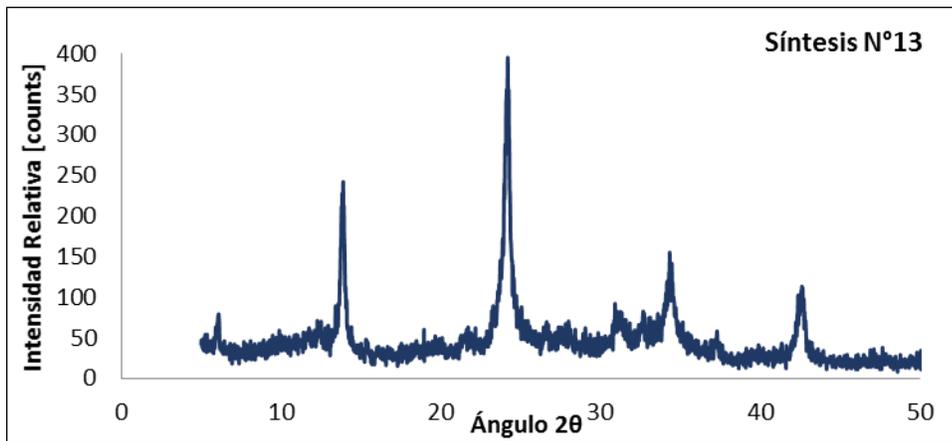


Figura N° 34 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 13.

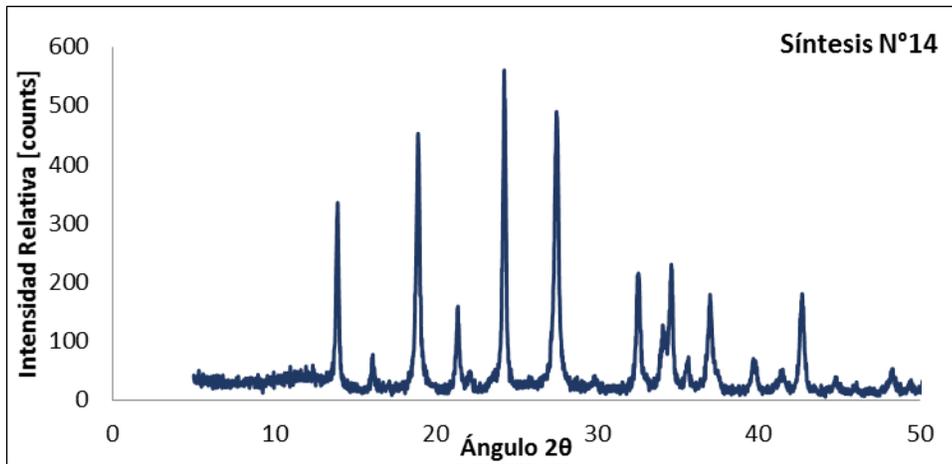


Figura N° 35 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 14.

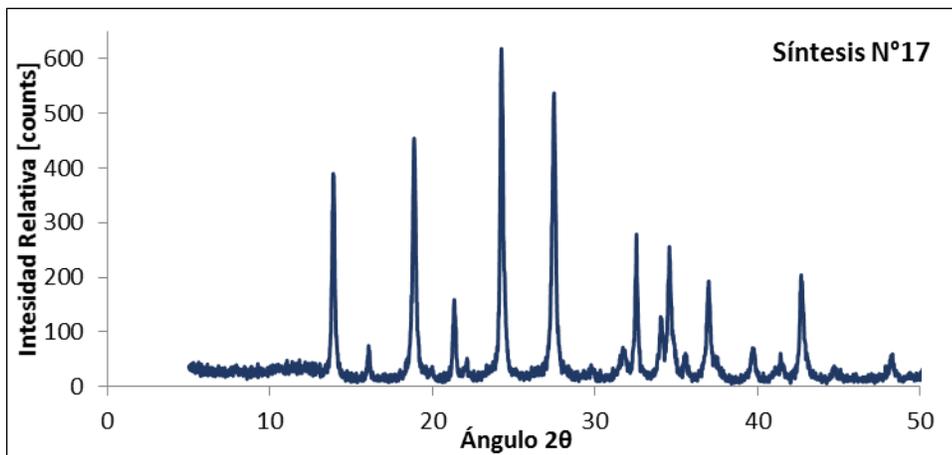


Figura N° 36 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 17.

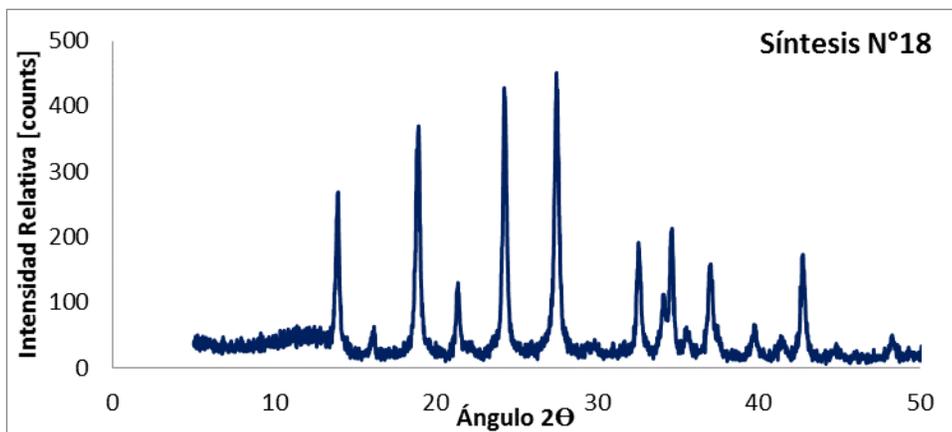


Figura N° 37 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 18.

La cancrinita se puede definir como un mineral que puede llegar a ser considerado como un feldespatoide caracterizado por estar conformado por una red de tetraedros de aluminio y silicio dispuestos de forma ordenada, su estructura consiste en la formación de seis anillos de tetraedros de  $Al_2O_4$  y  $SiO_4$  ubicados de forma alternada, este ordenamiento resulta en la formación de largos y continuos canales, un esquema de la estructura de esta fase se puede observar en la Figura N°38. La relación Si/Al en la fase CAN es igual a 1, con un diámetro de poro de 5,15 Å y un porcentaje de adsorción de agua de 5% en peso, la fórmula de celda unitaria es expresada como  $Na_8 [Al_6Si_6O_{24}] [OH]_2 \cdot 3H_2O$  (Database of Zeolite Structures, 2008).

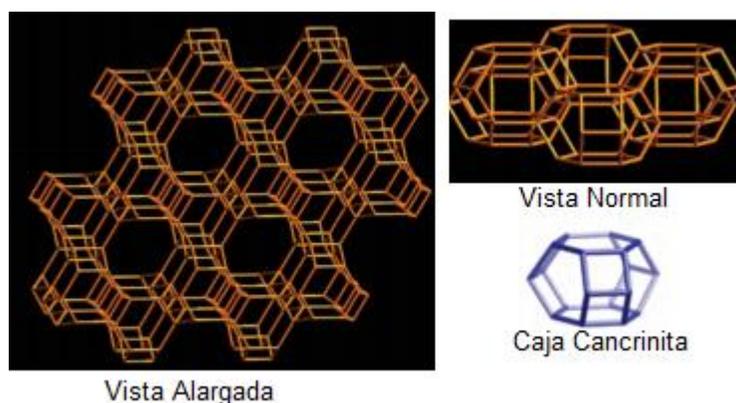


Figura N° 38 Estructura zeolita cancrinita

Los zeotipos de Hidroxisodalita y Cancrinita presentan una relación molar Si/Al: 1, y no es sorprendente que ambas pueden ser sintetizadas bajo condiciones similares, la formación de una de estas estructuras específicas depende, entre otros factores, de simetría, la carga de los iones y la basicidad del medio. De acuerdo a Castellanos y colaboradores (2012), existe una fase de transformación de la hidroxisodalita a cancrinita que involucra un mecanismo de 4 etapas:

- (1) La disolución de la hidroxisodalita.
- (2) Relativa supersaturación de la cancrinita como resultado de la disolución de la hidroxisodalita.
- (3) Nucleación de la cancrinita.
- (4) Crecimiento de los cristales de la cancrinita.

A partir de lo antes mencionado se puede establecer que la sodalita se transforma a cancrinita, a su vez esta transformación puede ser considerada que es dominada por la cinética en vez de la termodinámica. La zeolita A es la principal fase zeolítica a cortos tiempos de reacción, la sodalita y la cancrinita se forma a partir de un hidrogel sometido a mayores tiempos de reacción, a su vez también se debe destacar que la formación de la cancrinita es cinéticamente favorecida a bajas concentraciones de hidróxido de sodio (Castellanos y colaboradores, 2012). En la figura N°39 se muestra un esquema de la evolución de la síntesis desde el material amorfo hasta la formación de la fase cristalina.

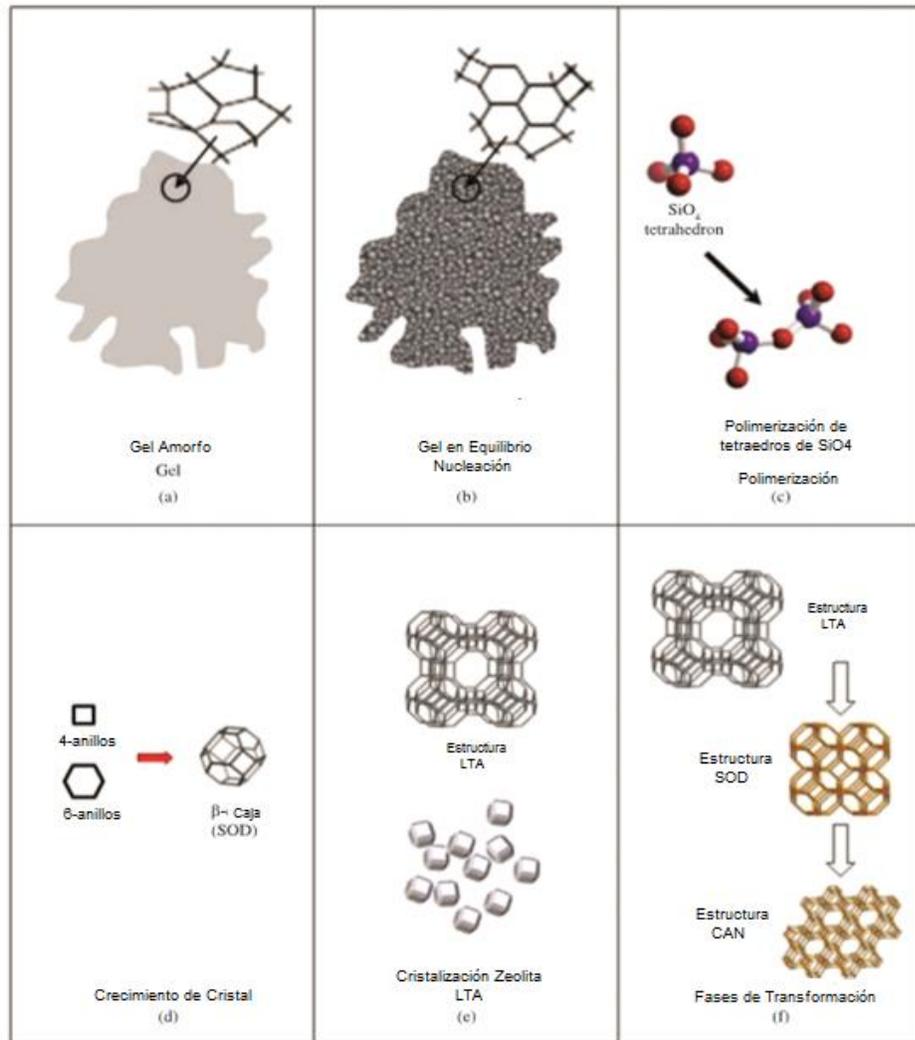


Figura N° 39 Esquema de evolución de síntesis para zeolita cancrinita. (Castellanos, 2013)

La aparición de la fase CAN en las experiencias con neutralización puede explicarse en base a lo expuesto anteriormente, debido a la baja relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de las mezclas de síntesis, también se puede sugerir realizar el mismo procedimiento pero a menores tiempos de cristalización con el fin de observar si existe una evolución de zeolita HSOD a CAN. El resultado de las síntesis donde se obtuvo HSOD, puede deberse en el caso de la muestra N° 11 a que se trabajó con una composición de síntesis casi idéntica a la muestra N° 4, donde en la primera se buscó disminuir la cantidad de agua, además, la cantidad de ácido utilizado fue prácticamente nulo, pudiendo así repetirse el resultado de la muestra N° 4, como se evidencia en la comparación realizada en la Figura N° 40.

En cuanto a la muestra N°13 si se compara con la muestra 18, la diferencia en la fase final se puede atribuir a la mayor relación  $H_2O/Na_2O$  de la mezcla de síntesis. También es probable que exista un cierto efecto de los iones  $SO_4^-$  provenientes del  $H_2SO_4$  usado para neutralizar, por ejemplo en la Tabla N°12 se puede ver que en las muestras 11 y 13 la cantidad de  $H_2SO_4$  es menor en relación a las usada para las otras experiencias y el contenido de agua es mayor pudiendo así causar la disminución de la concentración de este.

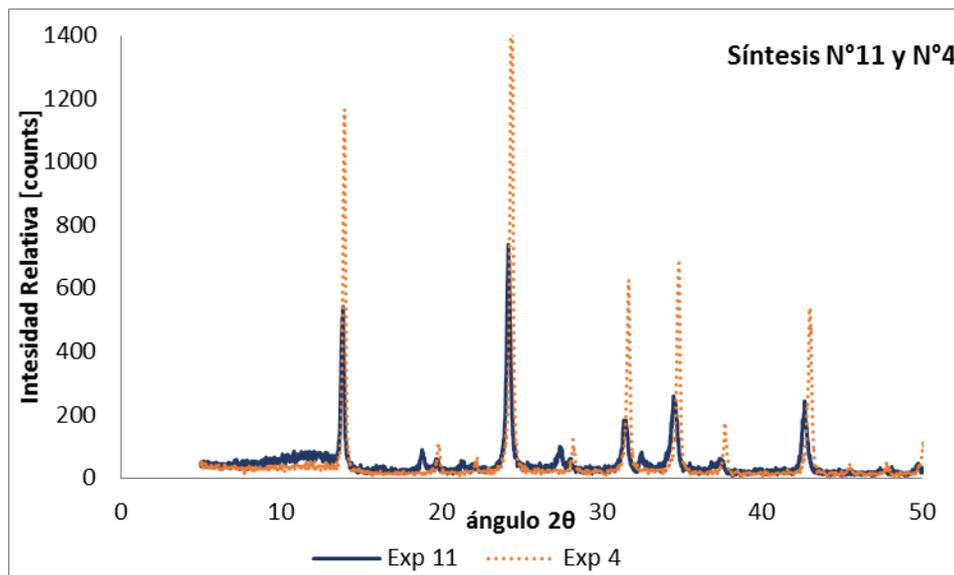


Figura N° 40 Comparación de patrones de DRX de los sólidos de las síntesis 11 y 4.

La neutralización del  $Na_2O$  excedente también puede realizarse en la solución de silicato de sodio de partida, y luego agregar la solución de aluminato necesaria. Para evaluar un posible efecto en la forma de neutralización empleada, se repitió la experiencia 14, neutralizando la solución de silicato de sodio. El patrón de DRX del sólido final (Muestra N°14(N)) comparado con la muestra inicial N°14 se muestra en la figura N°41. Se puede observar que la fase obtenida indica que se formó zeolita tipo hidroxisodalita pero con gran cantidad de material amorfo, lo cual indica un aumento en el tiempo de inducción que trae como consecuencia que los cristales se forman después de un intervalo de tiempo de cristalización considerable. En la preparación de esta muestra, se pudo observar una mayor facilidad para la agitación ya que la mezcla se mantuvo bastante homogénea en relación al procedimiento de neutralización

anterior, para los demás casos se observó la formación de un gel viscoso (casi sólido) que dificultó la agitación e hizo necesario en algunos casos el aumento de esta, agregar una mínima cantidad de agua para homogenizar o realizar la disgregación manual del sólido formado.

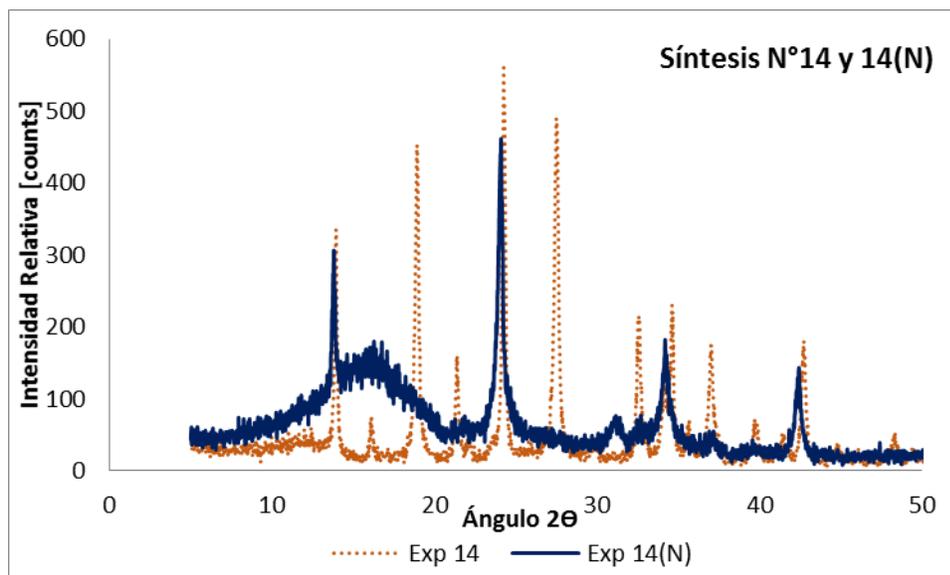


Figura N° 41 Comparación de patrones de DRX de los sólidos de las síntesis 14 y 14(N).

#### IV.5 EFECTO DEL AGUA FILTRADA COMO AGUA DE LAVADO DE LOS SÓLIDOS SINTETIZADOS

Mediante las experiencias desarrolladas se pudo determinar que por cada gramo de sólido lavado se requieren aproximadamente 26 ml de agua filtrada (Ver Anexos, cálculo tipo N°5), de esto se deriva un consumo notable de agua al extrapolar a un proceso comercial. Además se conoce que el costo por litro de agua destilada y de servicio es de 3,3\$ y 0,13\$ respectivamente (Hidroven, 2007), se estima que el costo del agua filtrada debería ser menor que el agua destilada y mayor que el agua de servicio, ya que la operación de filtrado es menos costosa que la operación de destilación. El uso de agua destilada como agua de lavado implicaría entonces un mayor costo de operación, por lo que se realizó la sustitución por agua filtrada para usar en el lavado, en aras de reducir los costos involucrados. En el trabajo de Arias y colaboradores (2014) determinaron la cantidad necesaria de agua destilada para una

eventual planta de producción de zeolitas desarrollada para satisfacer la demanda nacional, determinando altos costos operacionales asociados al consumo de agua destilada, en algunos casos de igual o superior orden que el costo de inversión.

Es por ello que en este trabajo se evaluó el efecto del uso de agua de servicio filtrada en el lavado, ya que el agua de servicio sin filtrar puede contener partículas sólidas de arcilla, que pudieran afectar la fase zeolítica obtenida. Las medidas de conductividad realizadas para el agua destilada, de servicio y agua filtrada se muestran en la Tabla N°13, donde se indica también los valores de referencia reportados (Grand Valley State University, 2014). Como es conocido la conductividad de una solución es proporcional a la cantidad de iones presentes, de este modo a partir de las medidas efectuadas, se tiene que la conductividad del agua de servicio y del agua filtrada son iguales, indicando que en el proceso de filtración solo se retiene las posibles partículas de sólido presentes en el agua de servicio. También vale notar que la conductividad del agua de servicio es mucho menor que la reportada, mientras que el agua destilada posee una conductividad ligeramente mayor. El efecto esperado al lavar la zeolita con agua filtrada sería un posible intercambio iónico con la zeolita, posiblemente Ca o Mg que son los cationes más comúnmente encontrados en el agua de servicio.

Tabla N° 13. Valores de conductividad para el agua destilada, filtrada y de servicio. (Grand Valey State University, 2014)

	Conductividad equivalente Referencia [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	Conductividad equivalente Medida [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]
Agua Destilada	0,5-2,0	3,2
Agua Filtrada	50-1500	343
Agua de Servicio	$\geq 10000$	345

Para verificar esto es necesario realizar un análisis químico del sólido y comparar con alguna muestra obtenida a partir de la misma mezcla de síntesis y lavada con agua destilada. Vale notar que la capacidad de adsorción de zeolitas tipo A preparadas en

trabajos anteriores lavadas con agua destilada, presentaron valores de capacidad de adsorción de agua del orden de 20% de agua por 100 g de sólido seco), similar a las encontradas para las sintetizadas en este trabajo (Contreras y Rondón, 2014).

#### **IV.6 EFECTO DEL TIEMPO DE CRISTALIZACIÓN PARA LAS FASES ZEOLITICAS PURAS SINTETIZADAS.**

Para evaluar el efecto del tiempo de cristalización con el objetivo de determinar la secuencia de cristalización de las zeolitas sintetizadas y establecer la cinética de cristalización, esto se realizó seleccionando las muestras más cristalinas de cada fase ya que en ellas se puede apreciar mejor la evolución de la cristalización en función del tiempo, estas fueron: síntesis N°3 para la Zeolita A, síntesis N°4 para la hidroxisodalita y síntesis N°19 (zeolita faujasita).

En el caso de la zeolita faujasita se evaluó el efecto del envejecimiento en la cristalización, dejando la mezcla de reacción en reposo a temperatura ambiente por 24 horas previo a la cristalización. Bajo estas condiciones se evaluaron 4 tiempos de cristalización (8h, 16h, 20h y 24h). En la Tabla N°14 se muestran los tiempos de cristalización estudiados para cada zeolita, indicando la fase final según el patrón de DRX.

Tabla N° 14. Variación del tiempo de cristalización de las muestras N°3, N°4, N°19 y N°19(e)

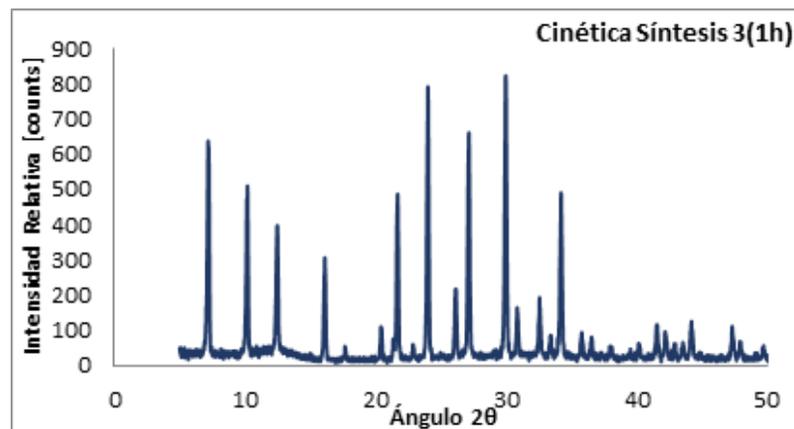
Síntesis	Relaciones molares			Tiempo de cristalización (h)	Fase final según DRX
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O		
3 (zeolita A)	2	3	20	1	A
				2	A (trazas HSOD)
				4	Zeolita A. (Muestra 3 Tabla N°10)
				8	HSOD (trazas A)
4 (HSOD)	2	1,33	14,23	4	A + HSOD
				8	A + HSOD
				16	HSOD
				24	HSOD (Muestra 4, Tabla N°10)
19 FAU (C. E*: 24 h a T amb previo a cristalización)	4	1,65	40	8	FAU
				16	FAU
				20	FAU
				24	FAU
19 FAU (S. E)**	4	1,65	40	4	Amorfo (muestra 2, tabla N°10)
				8	FAU
				12	FAU
				18	FAU
				36	FAU (trazas HSOD)

\*C. E = con envejecimiento, \* S. E. = sin envejecimiento

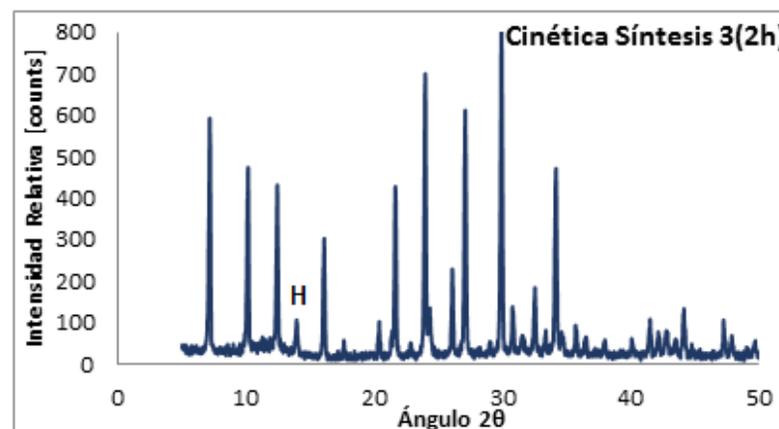
### ZEOLITA A

En la Figura N°42 se muestran los patrones de DRX de los sólidos obtenidos en el seguimiento de la cinética de la zeolita A. Para un tiempo de 1 h, se obtuvo el patrón

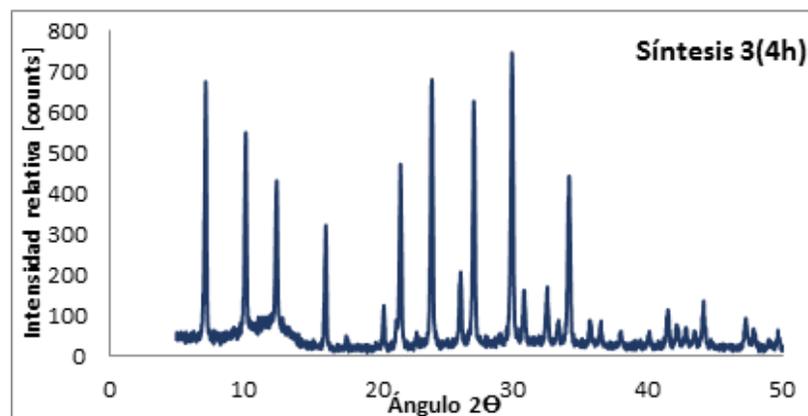
de DRX típico de la zeolita A, sin líneas de otras fases. A las 2 h de cristalización se observó una línea DRX característica de zeolita hidroxisodalita a  $14^{\circ} 2\theta$ . Sin embargo, para 4h de cristalización, esta línea de hidroxisodalita desaparece, obteniendo un patrón de DRX típico de la zeolita A. Vale destacar que esto es un aspecto curioso ya que se ha estudiado que la zeolita más estable termodinámicamente es la zeolita hidroxisodalita, y debería favorecerse al aumentar el tiempo de cristalización. Al respecto, Tassopoulos y Thompson(1986), reportan que la aparición cíclica de hidroxisodalita no tiene sentido termodinámicamente y la evidencia de la aparición y desaparición de esta se puede deber a una posible falla al momento de homogenizar las mezcla de síntesis, existiendo en el reactor espacios muertos o zonas de estancamiento de la muestra, donde pueda existir otra composición, que dé lugar a la aparición de otra fase. Por ultimo para las 8 h el patrón DRX es típico de HSOD, exhibiendo así el cambio de fase cristalina.



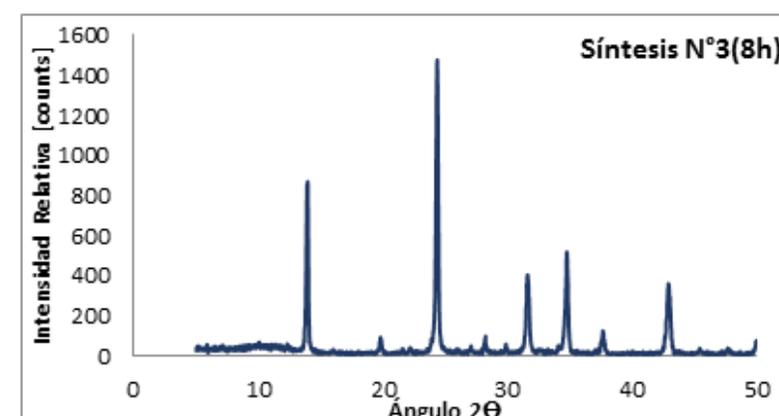
a)



b)



c)



d)

Figura N° 42 Patrón de DRX resultante de los sólidos de la síntesis 3 a) 1 hora de cristalización, b) 2 horas de cristalización, c) 4 horas de cristalización, d) 8 horas de cristalización

A partir de las intensidades de las líneas de difracción indicadas en la metodología, se determinó el porcentaje de cristalinidad para cada tiempo de cristalización, resultando la curva mostrada en la Figura N°43. La mayor intensidad de las líneas de DRX, se obtuvo para la muestra de 1 h de cristalización, tomada como base para el cálculo del porcentaje de cristalinidad, disminuyendo así gradualmente hasta anularse por completo para darle paso al crecimiento de la zeolita hidroxisodalita a partir de las 8 h de cristalización. Es conveniente explorar puntos a tiempos de cristalización menores de 1 h, a fin de definir mejor la curva de la Figura N°43.

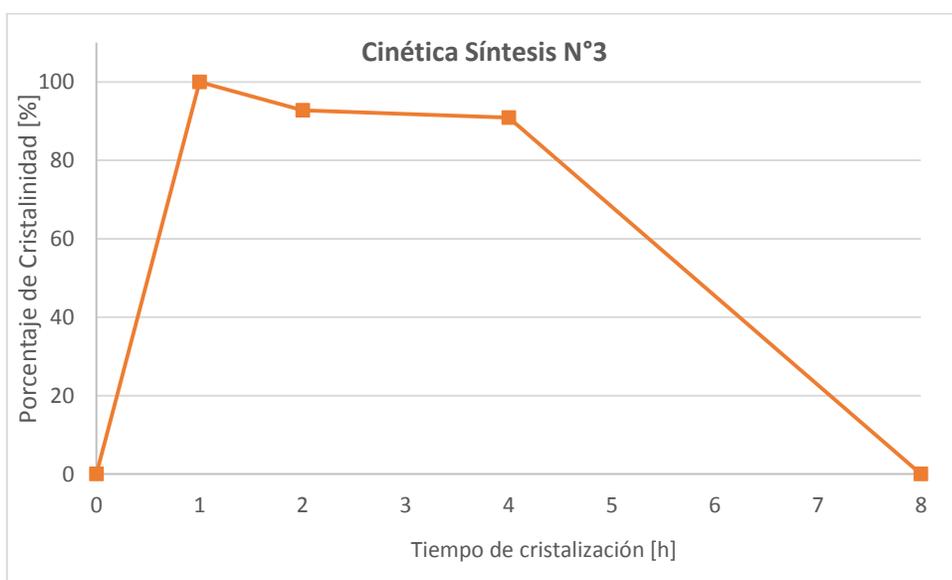
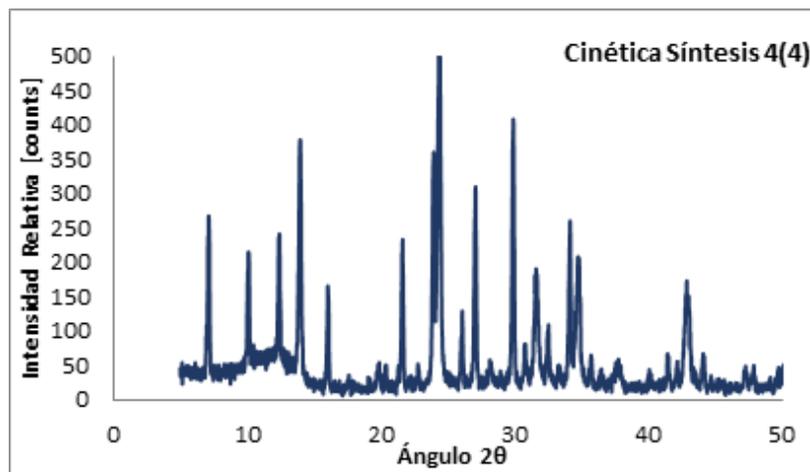


Figura N° 43 Evolución de la formación de zeolita A con respecto al tiempo.

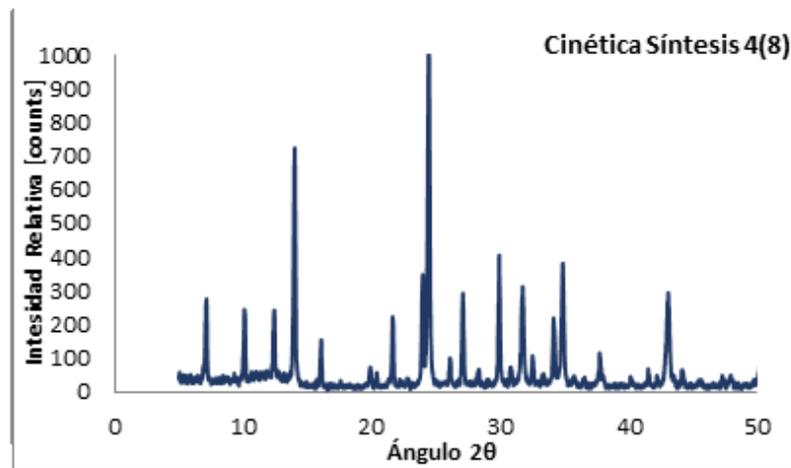
Los resultados anteriores indican que es posible obtener zeolita A, a partir de una hora de cristalización. Sin embargo, el rango de estabilidad tan estrecho puede causar problemas en el cambio de fase de la zeolita, ya que cuando se quiere trabajar a nivel industrial, los volúmenes manejados serán considerablemente mayores a los trabajados en el laboratorio, siendo posible la contaminación con HSOD si el tiempo de descarga es largo. Para evitar el cambio de fase cristalina al momento de la síntesis a escala industrial es preferible trabajar con rangos de estabilidad más amplios, los cuales pueden lograrse retardando la cristalización de la fase HSOD, por aumento de la relación  $H_2O/Na_2O$  o por disminución de la relación  $Na_2O/SiO_2$ .

### *HIDROXISODALITA*

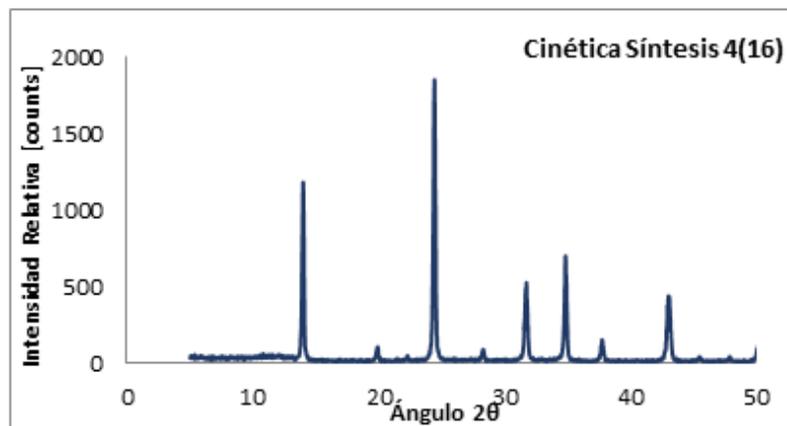
En la Figura N°44, se muestran los patrones de DRX de los sólidos obtenidos en el seguimiento de la cinética de la zeolita HSOD. Vale notar, que como se mencionó anteriormente, según los resultados mostrados la disminución de la cantidad de agua disminuye el tiempo de inducción. De este modo el patrón de DRX del sólido a las 4h de cristalización presenta líneas de difracción de HSOD y zeolita A, siendo las primeras de mayor intensidad. A las 8 h, la intensidad de las líneas características de zeolita A disminuye con respecto a las 4 horas, aumentando la intensidad de las líneas de HSOD. Ahora bien, para un tiempo de 16 h, solo se observaron las líneas de DRX de la fase HSOD, manteniéndose este comportamiento hasta las 24 h de cristalización. Es posible que a tiempos menores de 4 h, se pueda obtener solo zeolita A, sin embargo estos tiempos no fueron estudiados.



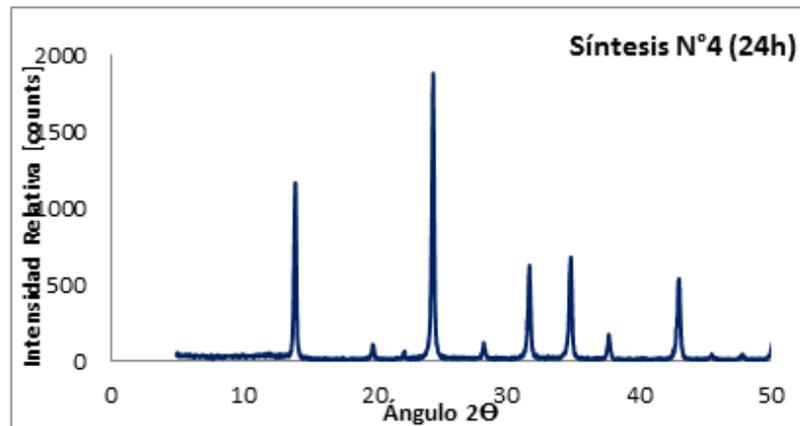
a)



b)



c)



d)

Figura N° 44 Patrón de DRX resultante de los sólidos de la síntesis 4 a) 4 horas de cristalización, b) 8 horas de cristalización, c) 16 horas de cristalización, d) 24 horas de cristalización

En la Figura N°45, se muestra la variación del porcentaje de cristalinidad de la HSOD en función del tiempo de cristalización. La muestra a las 24 h resultó con la mayor intensidad de las líneas DRX y fue tomada como base para el cálculo del porcentaje de cristalinidad. En esta figura se puede apreciar una variación bastante lineal hasta 16 h de cristalización, de este tiempo a 24 h la cristalinidad no varía apreciablemente y además no se aprecia la aparición de líneas DRX extras.

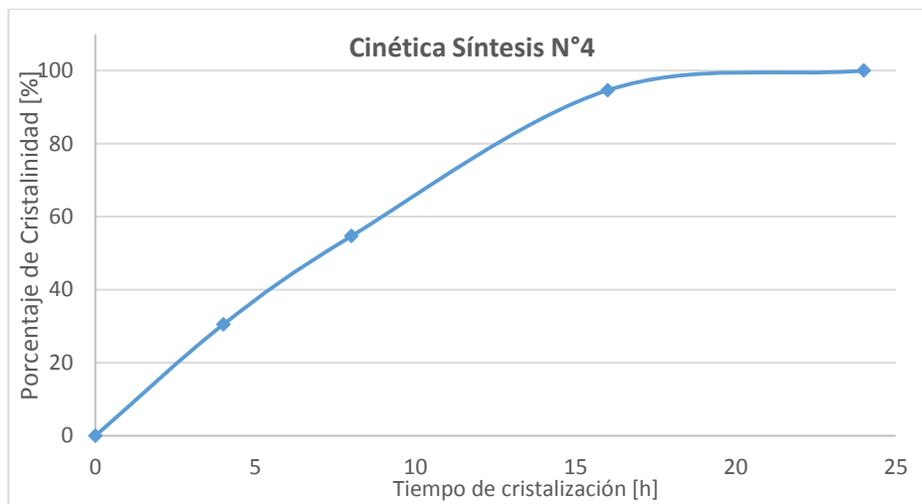


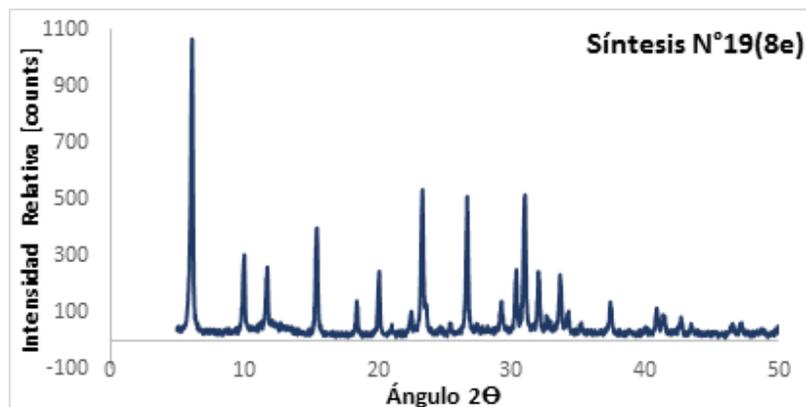
Figura N° 45 Evolución de la formación de zeolita HSOD con respecto al tiempo.

### *FAUJASITA*

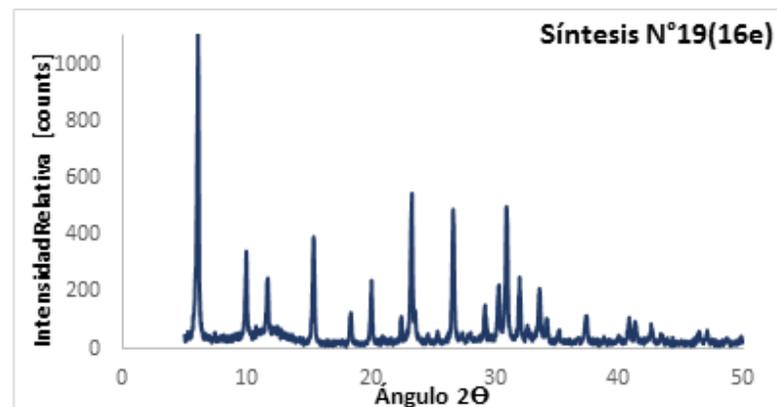
Para la zeolita faujasita se seleccionaron las condiciones de síntesis de la muestra N°19, para estudiar el efecto del tiempo de cristalización. Se realizaron dos series de experimentos: (i) En una serie las muestras fueron sometidas a una etapa de envejecimiento, que consiste en dejar en reposo la mezcla de síntesis a temperatura ambiente por 24h, previo a la cristalización; (ii) Una segunda serie fue sometida a cristalización después de preparar la mezcla de síntesis (ver Tabla N°14).

Los patrones de DRX de los sólidos correspondientes a la serie con envejecimiento se muestran en la Figura N°46. Estos indican que a partir de 8 h de cristalización se obtiene zeolita faujasita con alta cristalinidad y sin otras fases extrañas, manteniendo este comportamiento hasta el máximo de los tiempos estudiados (24 h). Como ha sido reportado en la bibliografía (Masoudian y colaboradores (2013), Htun y colaboradores

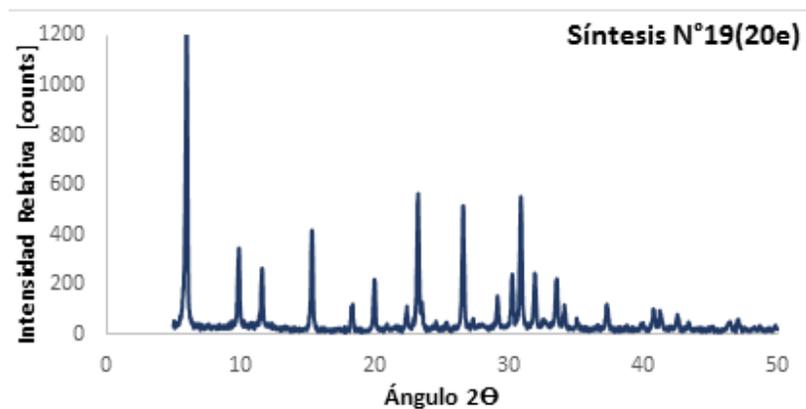
(2012) y Gallardo y Mendoza (2011)) el periodo de envejecimiento previene la formación de fases cristalinas diferentes a la faujasita además de disminuir el tiempo de cristalización, sin embargo el tiempo total de obtención de la zeolita se aumenta considerablemente por las 24 h que debe permanecer la mezcla a temperatura ambiente.



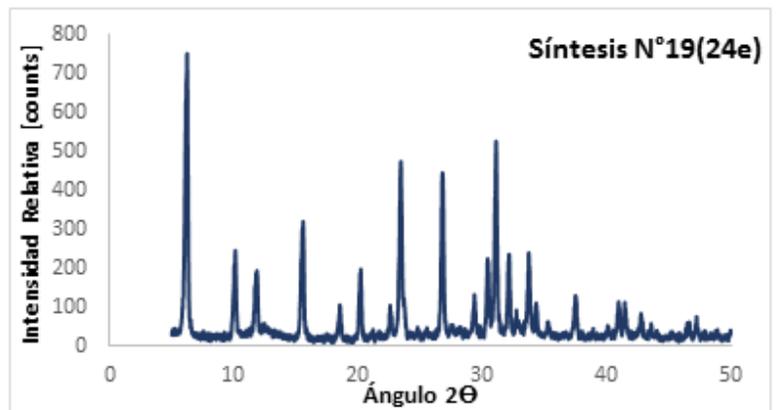
a)



b)



c)



d)

Figura N° 46 Patrón de DRX resultante de los sólidos de la síntesis 19(e) con 24 horas de envejecimiento a) 8 horas de cristalización, b) 16 horas de cristalización, c) 20 horas de cristalización, d) 24 horas de cristalización

Además se determinó el porcentaje de cristalinidad para cada tiempo de cristalización por medio de las líneas de difracción, resultando la curva mostrada en la Figura N°47. La mayor intensidad de las líneas de DRX, se obtuvo para la muestra de 20 h de cristalización, tomada como base para el cálculo del porcentaje de cristalinidad. Se observa que la formación de la zeolita faujasita con envejecimiento va en aumento hasta las 20 horas de cristalización, a partir de este punto empieza a disminuir la presencia de esta fase.

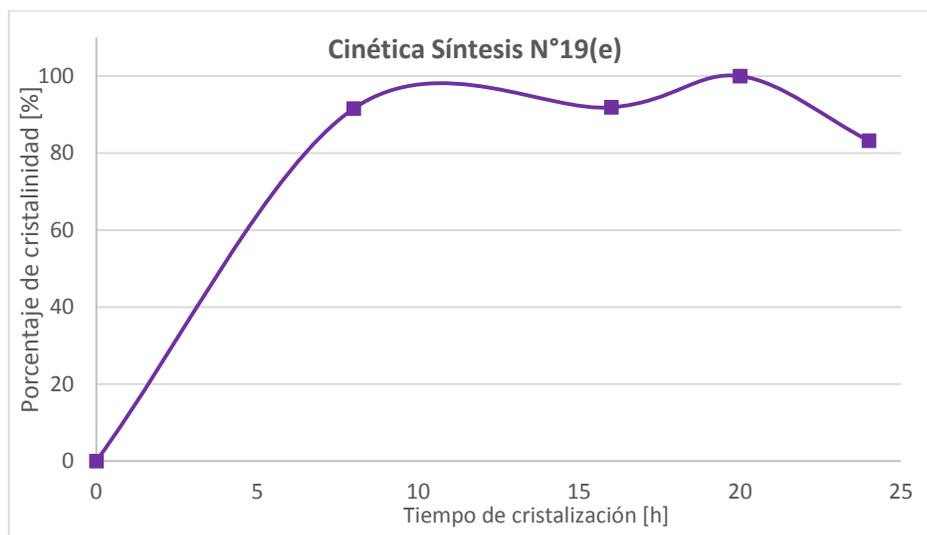


Figura N° 47 Evolución de la formación de zeolita Faujasita con envejecimiento con respecto al tiempo.

En cuanto a la serie de sólidos sin envejecimiento, los patrones de DRX de los sólidos (Figura N°48, N°49, N°50, N°51, N°52) indican la presencia de zeolita faujasita con alta cristalinidad a partir de las 8 horas de cristalización, comprobando lo estudiado por Yáñez (2013), es posible obtener esta fase cristalina sin el periodo de envejecimiento, sin embargo, como se mencionó en la sección IV.3.1, la alúmina trihidratada proveniente de CVG Bauxilum retrasó el proceso de cristalización, por lo cual no se pudo obtener zeolita faujasita a las 4 horas, sin embargo, se recomienda estudiar el intervalo de 4 a 8 horas para analizar el comportamiento de esta fase zeolítica.

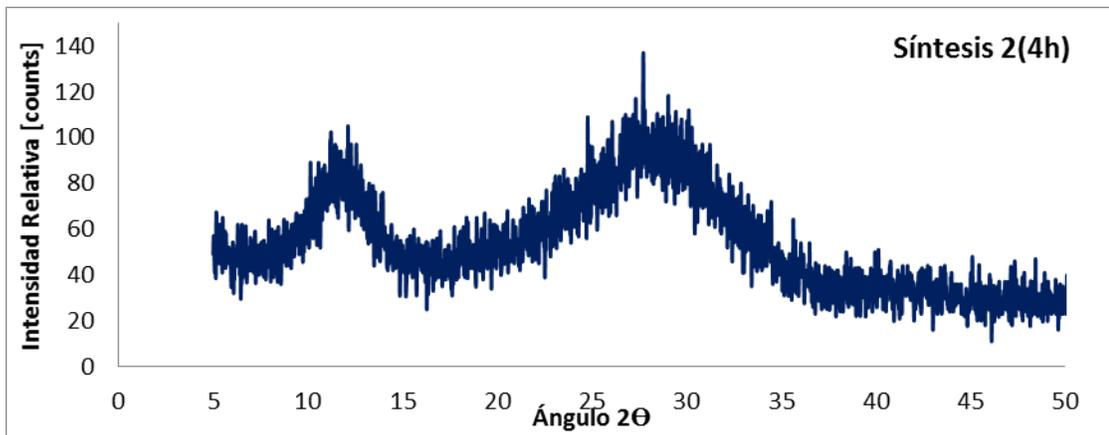


Figura N° 48 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 19 a 4 horas de cristalización

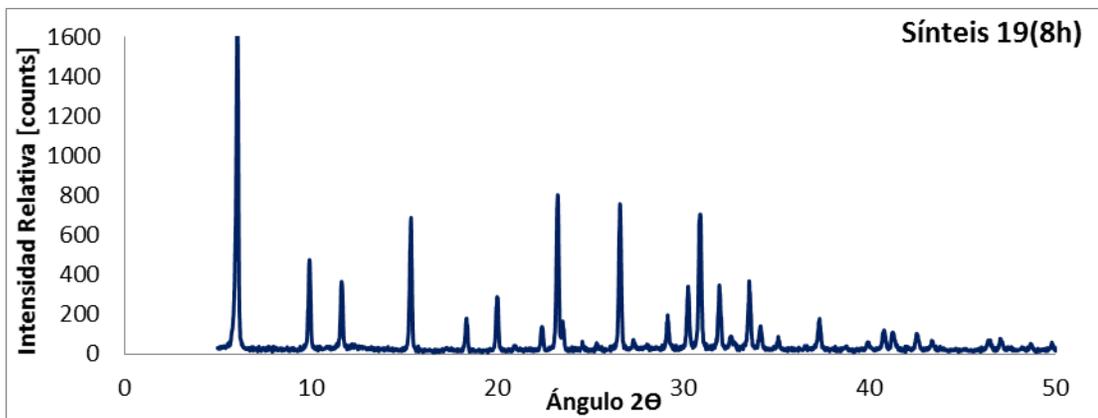


Figura N° 49 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 19 a 8 horas de cristalización

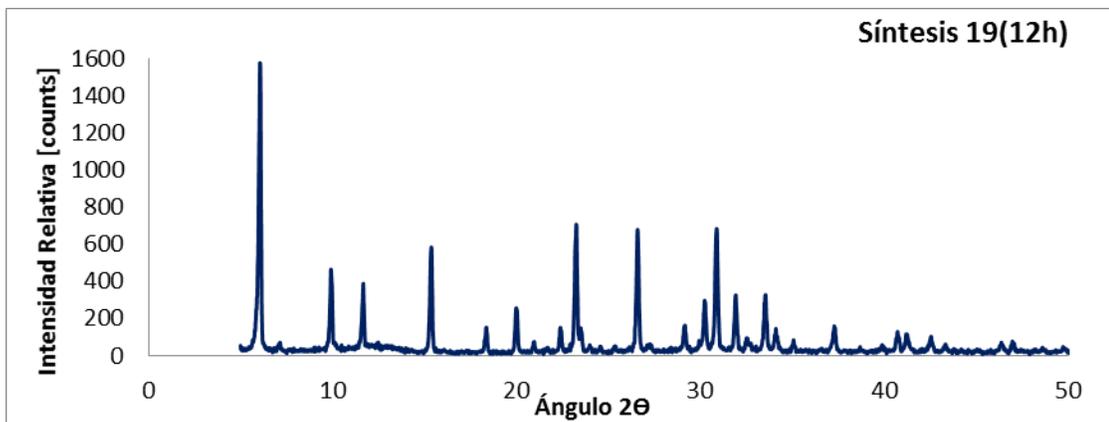


Figura N° 50 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 19 a 12 horas de cristalización

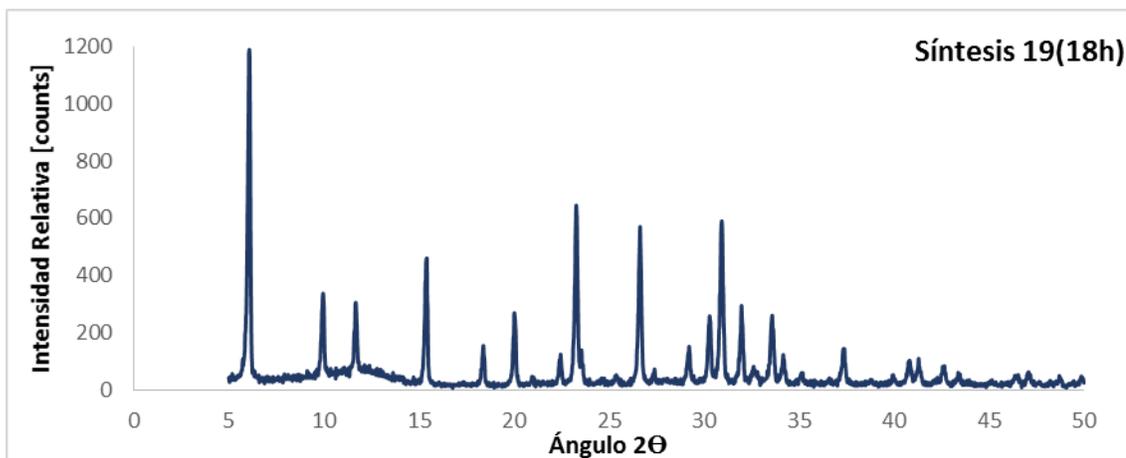


Figura N° 51 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 19 a 18 horas de cristalización

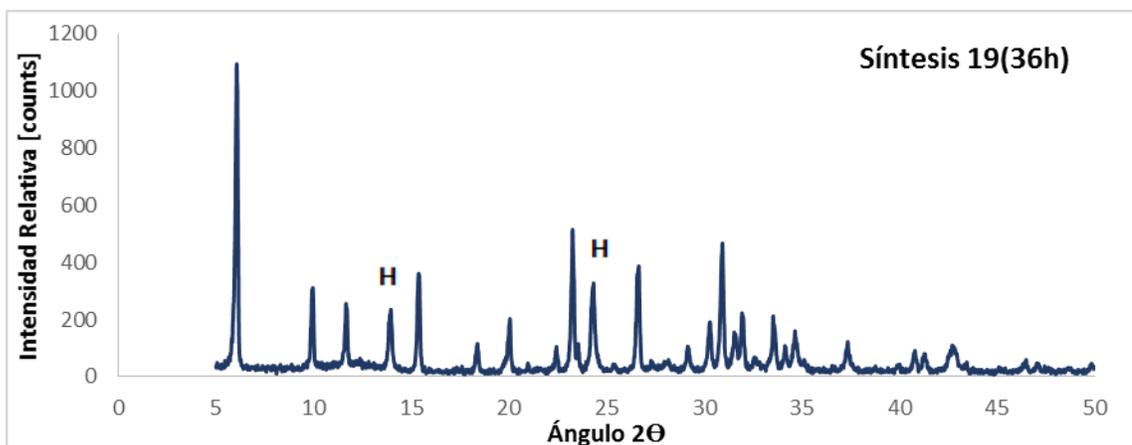


Figura N° 52 Patrón de DRX resultante del sólido de la síntesis 19 a 36 horas de cristalización

De igual forma que para las series anteriores, con la ayuda de las líneas de difracción, se calculó el porcentaje de cristalinidad, obteniendo el 100% a las 8 horas, esto se verifica en la figura N°53, donde se observa la evolución de la zeolita faujasita en función del tiempo. Cabe destacar que se requiere un estudio más detallado en el intervalo de 4 a 8 horas, ya que, en trabajos anteriores a la primera condición se logró obtener zeolita con un alto porcentaje de cristalinidad, no cumpliendo esta condición al momento de cambiar la fuente de aluminio. También se puede notar que a partir de las 36 horas picos característicos de la zeolita hidroxisodalita están presentes en la mezcla.

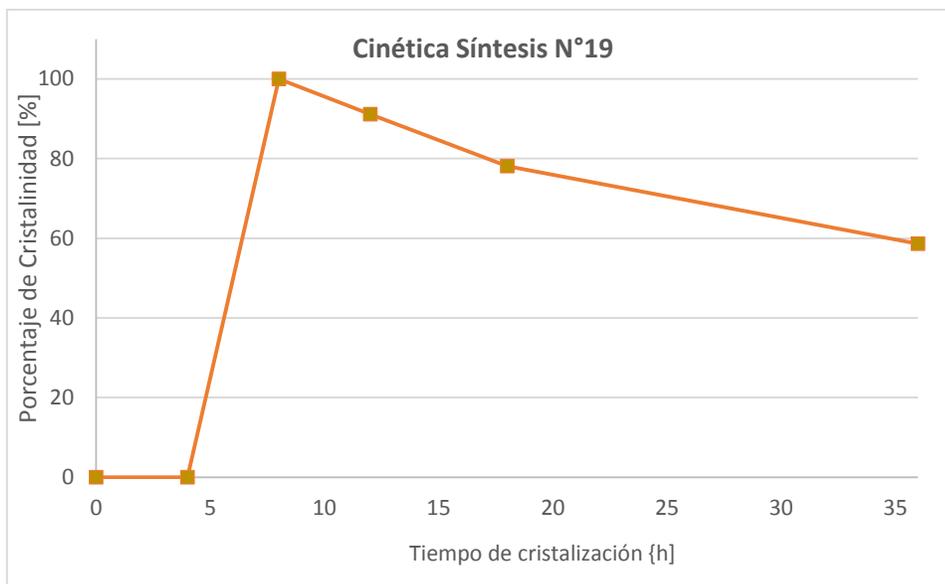


Figura N° 53 Evolución de la formación de zeolita Faujasita sin envejecimiento con respecto al tiempo.

De la serie de la síntesis N°19 con y sin envejecimiento se puede decir, que a pesar de que la alúmina trihidratada retrasa el proceso de formación de los cristales permaneciendo estos un periodo más largo en la fase menos estable, se observa que en la serie sin envejecimiento la máxima cristalinidad se obtiene en un tiempo de inducción menor con respecto a la serie con envejecimiento, sin embargo, para el primer caso la cristalinidad posee una tendencia de disminución más pronunciada comparada con el segundo caso.

#### **IV.7 REPRESENTACION DEL DIAGRAMA DE COMPOSICIÓN TRIANGULAR DE LAS SINTESIS REALIZADAS.**

La composición molar de las mezclas de síntesis realizadas, expresada como porcentajes molares de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se representa en el diagrama triangular de la Figura N°54, cuyas coordenadas son los porcentajes molares de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , excluyendo el contenido de  $\text{H}_2\text{O}$  de la mezcla. En el anexo N° 6 se muestra la tabla N°18, donde se encuentran las coordenadas de los puntos representados, además de incluir otros datos pertinentes de la síntesis tales como el porcentaje de  $\text{H}_2\text{O}$  y el tiempo de cristalización.

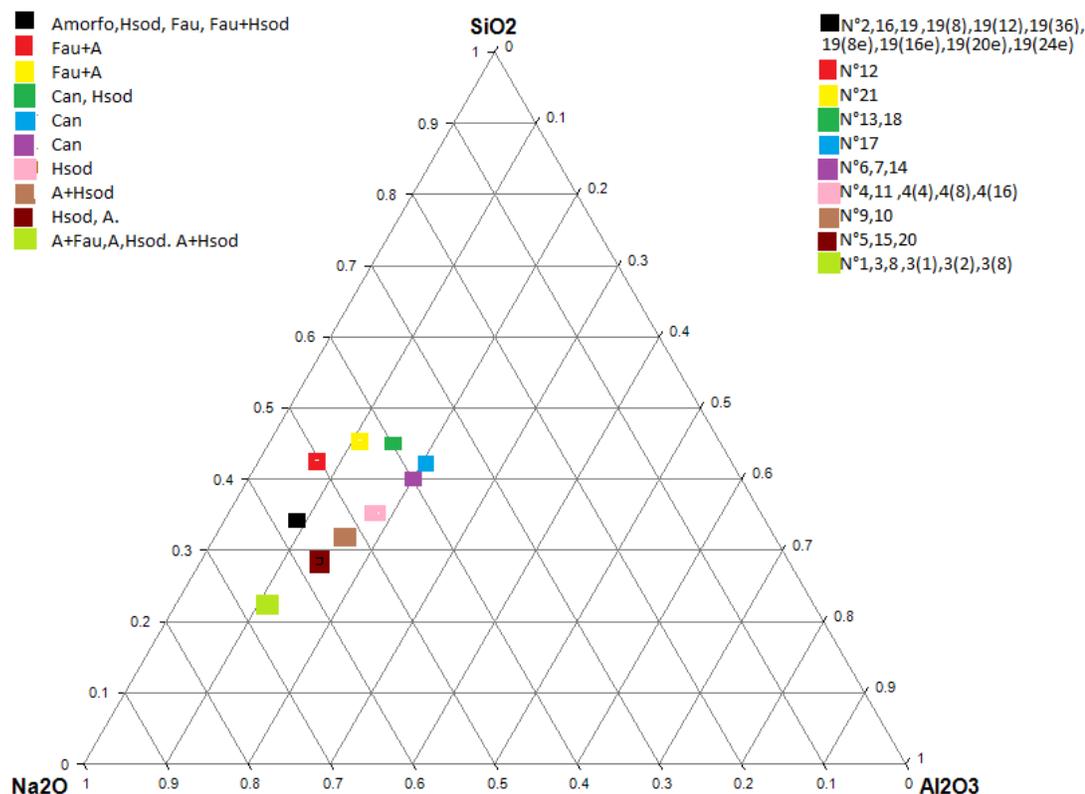


Figura N° 54 Diagrama triangular con todas las composiciones ensayadas.

Vale notar que en el diagrama triangular, un mismo punto puede corresponder a dos fases diferentes dependiendo del porcentaje molar de H<sub>2</sub>O en la mezcla y del tiempo de cristalización. Por ejemplo puede notarse que en la Tabla N°18 hay 34 muestras, mientras que en el diagrama triangular hay 10 puntos. Para las síntesis N°5 y N°15 (color vinotinto en la Figura N°54) con iguales coordenadas del diagrama triangular pero diferente contenido de agua, se obtienen las fases HSOD y A respectivamente. Igualmente las síntesis N°5 y N°20, de igual composición pero diferente tiempo de cristalización se obtiene la zeolita HSOD a 24 h de cristalización y A a 4 h. Este comportamiento se ilustra en los diagramas triangulares de las figuras N°56 y N°57 que se encuentran en la sección de anexos N°6 correspondientes a mezclas de síntesis con porcentaje H<sub>2</sub>O similar y diferente tiempo de cristalización y con igual tiempo de cristalización y diferente porcentaje de H<sub>2</sub>O, respectivamente.

En base a lo expuesto anteriormente, se puede que la información suministrada por un diagrama de este tipo, en cuanto a la selección de composición de la mezcla de síntesis, es limitada y va a depender del contenido de agua de la mezcla y del tiempo de cristalización. Muchas veces esta información no acompaña al diagrama en forma precisa, originando irreproducibilidad en las síntesis cuando se sigue la composición indicada.

A fin de presentar una información más precisa sobre las fases posibles, se presenta en la Figura N°58 de la sección de anexos N°6, el diagrama ternario para muestras con porcentaje de H<sub>2</sub>O entre 87% y 91%, y tiempo de cristalización entre 16 y 24 horas.

#### IV.8 CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS.

##### *Relación Si/Al obtenido por el parámetro de celda para zeolita tipo Faujasita*

Es de importancia también para zeolita faujasita definir mediante el parámetro de celda ( $a_0$ ) la relación Si/Al que posee, para poder distinguir si se trata de zeolita X o Y. En la tabla N°15 se muestran los resultados para todos los sólidos característicos de zeolita tipo faujasita incluyendo las experiencias a las que se le aplicó el periodo de envejecimiento. Los datos mostrados en la tabla mencionada fueron hallados mediante una serie de cálculos matemáticos que se pueden revisar en los anexos, cálculos tipo N°7.

Tabla N° 15. Parámetro de celda, error asociado y relación Si/Al para la zeolita tipo faujasita.

	N°12	N°19 (8h)	N°19 (12h)	N°19	N°19 (36h)	N°21	N°19 (8e)	N°19 (16e)	N°19 (20e)	N°19 (24e)
<b>ao</b>	24,99	25,04	25,06	25,02	25,03	25,10	24,97	24,98	25,07	24,85
<b>ao± 0,01</b>	0,08	0,01	0,03	0,05	0,03	0,03	0,02	0,02	0,05	0,03
<b>Si/Al</b>	1,07	1	1	1,01	1,0	1	1,15	1,10	1	1,52

Cabe destacar que los cálculos matemáticos son bastantes sensibles a la variación del ángulo  $2\theta$ , ya que, la velocidad de barrido debe ser lenta para que la posición del ángulo sea precisa y no varíe el parámetro de celda ( $a_0$ ).

### Capacidad de adsorción de agua

Se determinó la capacidad de adsorción de agua para algunas de las muestras sintetizadas, seleccionadas de acuerdo a la fase resultante y algunos parámetros de síntesis. Los valores determinados se muestran en la figura N°55, donde se compara los valores de  $C_{ao}$  y  $C_{ah}$ .

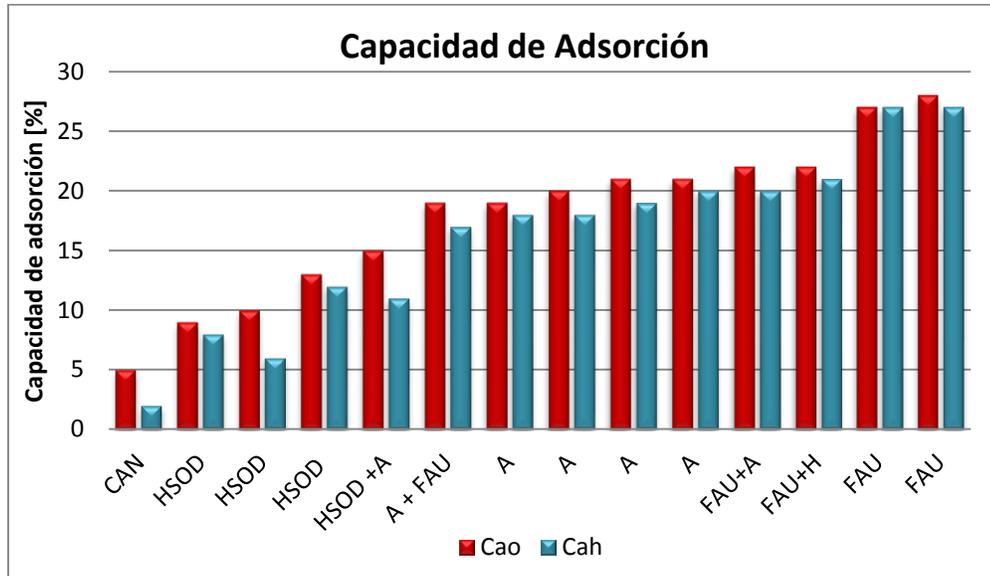


Figura N° 55 Capacidad de adsorción de agua de las muestras analizadas.

A simple vista se puede observar que la cantidad de agua adsorbida antes de someterla a la hidratación es mayor que después de haber transcurrido este proceso. Esto se puede atribuir a que el tiempo transcurrido desde que se obtuvo el sólido cristalino hasta que se le realizó el estudio de adsorción fue de aproximadamente 5 meses, de modo que la zeolita tuvo el tiempo suficiente para adsorber una mayor cantidad de vapor de agua y dióxido de carbono presente en el medio que lo rodeaba. Para realizar la determinación de adsorción de agua, San Cristóbal y colaboradores (2012) sugieren un calentamiento a 300°C, de modo de desprender todo tipo de material ajeno a la zeolita para la posterior hidratación por 24 horas, siendo este tiempo no comparable con el tiempo que el sólido tuvo guardado, es por ello, que posiblemente esta sea la razón por la que el  $C_{ao}$  es mayor que el  $C_{ah}$ .

Se puede notar que la capacidad de adsorción de la zeolita es proporcional al volumen poroso, es decir, la cancrinita tiene el menor volumen de poro presentando así la menor capacidad de adsorción, la cual va aumentando desde la cancrinita hasta la zeolita tipo faujasita, siendo esta la que puede retener mayor contenido de vapor de agua y dióxido de carbono en su interior.

Según lo expuesto en la Tabla N°1, los valores del porcentaje teórico de adsorción para las zeolitas hidroxisodalita, A y faujasita son respectivamente: 7%, 22% y 24%, siendo esto verificable para los resultados obtenidos ya que la muestras de zeolita hidroxisodalita, A y faujasita poseen una media aproximada de: 9%, 18,5% y 23,75% respectivamente.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### V.1 CONCLUSIONES

- La solución de aluminato de sodio a partir de la alúmina hidratada de Bauxilum, se logró en un intervalo de temperatura de 90 a 115 °C, disminuyendo la temperatura de disolución al aumentar la concentración de NaOH. La mejor condición de disolución encontrada fue usando la soda caustica 50%p sin agua adicional, para obtener una solución con 19,78%p  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 26,21 % p  $\text{Na}_2\text{O}$  y 53,94 % p  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Fue posible reproducir síntesis anteriores realizadas con una fuente de aluminio importada, observando un cierto retardo en la cristalización atribuido a las impurezas de la alúmina Bauxilum, indicando así que la alúmina es una fuente adecuada para la síntesis de las zeolitas de interés.
- El contenido de agua en la mezcla de síntesis influye en la preparación del gel de partida y en el resultado final de la síntesis: a bajos contenidos de agua (baja relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ) se dificulta la agitación de la mezcla y se acelera la cristalización llevando a la fase más estable del sistema considerado que es la Hidroxisodalita. La zeolita FAU se obtuvo a la mayor relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ , y la zeolita A para relaciones intermedias.
- La cristalización se acelera al aumentar la relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  y disminuir la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , favoreciendo la formación de HSOD. En el intervalo de relaciones estudiado, la formación de FAU se favorece a relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  baja y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  alta, mientras que la zeolita A se favorece a una relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  intermedia y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ .
- La neutralización del gel de síntesis aluminosilicato con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ocasiona la aparición de la fase cancrinita (CAN), posiblemente por la presencia de los aniones  $\text{SO}_4^-$ . Además de producir mayor dificultad para la agitación y

homogenización de la mezcla comparada con la neutralización de la solución de silicato de sodio. En todo caso la disminución de la relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  por medio de la neutralización conduce solo a fases HSOD y CAN.

- Es factible el uso de agua de servicio filtrada como agua de lavado, ya que no modifica la capacidad de adsorción de las zeolitas. Se determinó un consumo de agua de lavado de 26 ml por gramo de sólido. El menor costo de este servicio comparado al agua destilada disminuirá considerablemente el costo de producción a escala comercial.
- Para la composición de mezcla de síntesis dada por  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ ;  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 20$ , se logró obtener zeolita A de alta pureza y cristalinidad a 1 h de cristalización, con un rango estrecho de estabilidad, evidenciando contaminación con HSOD a partir de 2 h y transformación progresiva hacia HSOD a las 8 h de cristalización.
- Para la composición de mezcla de síntesis dada por  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ ;  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,33$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 14$  se obtuvo HSOD de alta pureza y cristalinidad a 16 h de cristalización, observando contaminación con zeolita A para 4 h de cristalización. La cinética de cristalización observada es bastante lineal y no se observaron transformaciones sucesivas hacia otra fase al aumentar el tiempo de reacción.
- La zeolita FAU pudo ser obtenida a partir de la composición  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$ ;  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,65$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$ , sin y con envejecimiento a partir de 8 h de cristalización. En el procedimiento sin envejecimiento se alcanza la mayor cristalinidad a 8 h de cristalización disminuyendo al aumentar el tiempo y con aparición de HSOD a 32 h. Para el proceso con envejecimiento, la cristalinidad de FAU se mantiene entre 90 y 100% de 8 a 24 h de cristalización.

- El diagrama de composición ternario no resulta conveniente para suministrar información válida en cuanto a la representación de zonas características a cada fase zeolítica, debido a la omisión en muchos casos del porcentaje molar relacionado con el contenido de agua en la síntesis y del tiempo de cristalización empleado.
- Los sólidos obtenidos presentan una capacidad de adsorción de agua similar a los esperados teóricamente, variando proporcionalmente con el volumen poroso de la zeolita.

## V.2 RECOMENDACIONES

- Realizar la disolución de la alúmina trihidratada en envases sellados (autoclave o acero) para evitar pérdidas de masa y de calor, y calentar a mayor temperatura a fin de lograr disminuir la cantidad de soda necesaria.
- Realizar experiencias para otros tiempos de cristalización en varias síntesis para definir mejor la secuencia de cristalización: (i) síntesis N°21; (ii) síntesis N°14 con neutralización al silicato de sodio para un tiempo de cristalización mayor a 24; (iii) síntesis donde se obtuvo zeolita tipo cancrinita a menores tiempos de cristalización (iv) cinética de la síntesis N°5 a partir de 4 horas; (v) Estudiar el rango de 8 horas y 16 horas para la muestra N° 4 y evidenciar el cambio de fase cristalina en este rango.
- Realizar una serie de síntesis en donde se mantengan constantes las relaciones  $H_2O/Na_2O$  y el tiempo de cristalización, variando las demás relaciones para lograr construir un diagrama ternario válido.
- Realizar un análisis químico de los sólidos obtenidos y comparar con muestras sintetizadas y lavadas con agua destilada para estudiar si existe un intercambio iónico al utilizar agua de servicio en el lavado.

## BIBLIOGRAFIA

- Aranguren, Y. (1981). Diseño de un destilador de agua. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- Arias, I., Pérez, M., Román, J., y Silva, D. (2014). Diseño de una planta de producción de zeolitas a partir de materia prima nacional. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- Bayati, B., Babaluo A., y Karimi, R. (2008). Hydrothermal synthesis of nanostructure NaA zeolite: The effect of synthesis parameters on zeolite seed size and crystallinity. *European Ceramic Society*, 28, 2653-2657.
- Bebon, C., Colson, D., Marrot, B., Klein, J., y Di Renzo F. (2002). Synthesis of zeolites: study and application of a new process of homogeneous shaking out of the medium to minimize the shear rate during the crystallization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 53, 13-20.
- Bosnar, S., Bronic, J., Brlel, D., y Subotic, B. (2011). Chemically controlled particulate properties of zeolites: Towards the face-less particles of zeolite A. 2. Influence of aluminosilicate batch concentration and alkalinity of the reaction mixture (hydrogel) on the size and shape of zeolite A crystals. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142, 389-397.
- Breck, D. (1973). *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use*. Michigan, United States of America: Wiley Edition.
- Casci, J. (2005). Zeolite molecular sieves: preparation and scale up. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82 (3), 217-226.
- Castellanos, O., Willams, C. y Rios, C. (2013). Nucleation and Growth of Sodalite and Cancrinite form Kaolinite-rich Clay under Low-Temperature Hydrothermal Conditions. *Materias Research*, 16 (2), 424-438.
- Contreras, K., y Rondon, N. (2014). Estudio de parámetros de diseño en la síntesis de zeolitas para la deshidratación de corrientes gaseosas, preparadas a partir de materia prima nacional. Caracas. Trabajo Especial de Grado. Inédito Universidad Central de Venezuela.

- Cundy y Cox. (2005). The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism. *Microporous and Mesoporous materials*, 82, 1-78.
- Database of Zeolite Structures (2008) *Zeolite Framework Type*: International Zeolite Association. Recuperado de: <http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xsl>
- Duncan, A., y Dahl, I., Karlsson, A., y Wendelbo, R., (1998). Combinational approach to the hydrothermal synthesis of zeolites. *Angew. Chem. Int. Ed*, 37(5), 609-611.
- Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela, N°. 38.771 de fecha, 19 de septiembre de 2007, Artículo 4 [en línea]. Consultado el 05 de Febrero de 2015.
- Gallardo, F., Lopez, C., Mendoza, A., y Yanez, A. (2013). Resultados del estudio de síntesis de zeolitas de baja relación Si/Al. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Gallardo, F., y Mendoza, A. (2011). Síntesis, caracterización y evaluación de zeolitas de baja relación Si/Al par su uso como adsorbente. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- Giannetto, G. (1990). *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones*. Caracas, Venezuela: Ediciones Innovación Tecnológica.
- Grand Valley State University (2014). *Conductivity*: Robert B. Annis Water Resources Institute. Recuperado de: <https://www.gvsu.edu/wri/education/instructors-manual-conductivity-11.htm>
- HIDROVEN (2007). *Situación actual de las empresas hidrológicas*: Ministerio del Poder Popular para el ambiente. Recuperado de: <http://www.hidroven.gob.ve/>
- Htun, M., Htay, M., y May, L. (2012). Preparation of zeolite (NaX, Faujasite) from pure silica and alumina sources. *International conference on chemical processes and environmental issues*, 12, 212-216.
- Khajavi, S. (2010). Separation of process water using Hidroxy Sodalite Membranes. Delft: Universidad Tecnológica de Delft.
- Kostinko, J. (1983). Factors influencing the synthesis of zeolite A, X, and Y. *J.M Huber Corporation*, 1-18.

- Kosanovic, T., Tatjana, A., Bronic, J., Kralj, D., y Subotic, B. (2011). Chemically controlled particulate properties of zeolites: Towards the face-less particles of zeolite A. Part 1. Influence of the batch molar ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  on the size and shape of zeolite A crystals. *Microporous and Mesoporous Materials*, 137, 72-82.
- Masoudian, S., Sadighi, S., y Abbasi, A. (2013). Synthesis and characterization of high aluminum Zeolite X from technical grade materials. *Bulletin of chemical reaction engineering and catalysis*. 8(1), 54-60.
- Nabavi, M., Mohammadi, T. y Kazemimoghadam, M. (2014). Hydrothermal synthesis of hydroxy sodalite zeolite membrane: Separation  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ . *Ceramics International*, 40 (4), 5889-5896.
- OPEC (2014). World Proven Natural Gas Reserves by Country. Recuperado de:
- <http://www.opec.org/library/Annual%20Statistical%20Bulletin/interactive/current/FileZ/XL/T32.HTM>
- PDVSA (2014). Informe de gestión anual 2013. *Ministerio del Poder Popular de Petróleo y Minería*. Recuperado de:
- <http://www.pdvsa.com/interface.sp/database/fichero/free/8978/1644.PDF>
- Robert B. Annis Water Resources Institute (2014). *Conductivity*: Grand Valley State University: Recuperado de: <http://www.gvsu.edu/wri/education/instructors-manual-conductivity-11.htm>
- San Cristobal, A., Castelló, R., Martin Luengo, M., y Vizcayno, C. (2010). Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins a comparative study. *Applied Clay Science*, 52, 239-246.
- Tassopoulos, M y Thompson, R. (1986). Transformation behaviour of zeolite A to hidroxysodalite in batch and semi-batch crystallizers. *Worcester Polytechnic Institute*, 153-160.
- Tracy, M., y Higgins, J. (2001). *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. New Jersey, Estados Unidos: ELSEVIER.
- Van Bekkum, H. (2007). *Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. Delft. Netherlands: Elsevier

- Velásquez, A. (2008). Efecto de las condiciones de predesilicación y digestión sobre el nivel de sílice usando bauxita los piguajos durante el proceso Bayer en CVG-BAUXILUM: Universidad de Oriente, Nucleo de Sucre.
- Yáñez, Adriana. (2013). Estudio de la síntesis de zeolita de baja relación silicio/aluminio. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- Zaarour, M., Dong, B., Naydenova, I, Retoux, R., y Mintova, S. (2013). Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 189, 11-21.
- Zhang, X., Tang, D., Min, Z., y Renchun, Y. (2012). Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  on the particulate properties of zeolite crystals. *Powder Technology*, 235, 322-328.

## ANEXOS

### 1. Cálculo tipo de las cantidades a utilizar de cada reactivo para la preparación del gel de síntesis.

Se utilizaron las siguientes relaciones de la muestra N° 1:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2 \quad \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 3 \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}} = 40$$



Moles de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  que aporta el silicato de sodio a la síntesis

A partir de 10 g de silicato de sodio y conociendo las composiciones se determinaron las cantidades de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$

$$\text{SiO}_{2\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}} = \frac{\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si} * \% \text{SiO}_2}{PM_{\text{SiO}_2}}$$

Donde:

$\text{SiO}_{2\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}}$ : Moles de óxido de silicio presentes en el silicato de sodio (mol)

$\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}$ : Cantidad de silicato de sodio que se utilizará en cada síntesis (g)

$\% \text{SiO}_2$ : Cantidad de óxido de silicio presente en 100 g de silicato de sodio de acuerdo a su composición (g)

$PM_{\text{SiO}_2}$ : Peso molecular de óxido de silicio (g/mol)

$$\text{SiO}_{2\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}} = 10 \text{ g Na}_2\text{O}_3\text{Si} * \frac{27,18 \text{ g SiO}_2}{100 \text{ g Na}_2\text{O}_3\text{Si}} * \frac{\text{mol SiO}_2}{60,08 \text{ g SiO}_2} = 0,0453 \text{ mol SiO}_2$$

- Na<sub>2</sub>O

$$Na_2O_{Na_2O_3Si} = \frac{Na_2O_3Si * \%Na_2O}{PM_{Na_2O}}$$

Dónde:

$Na_2O_{Na_2O_3Si}$ : Moles de óxido de sodio presentes en el silicato de sodio (mol)

$Na_2O_3Si$ : Cantidad de silicato de sodio que se utilizará en cada síntesis (g)

$\%Na_2O$ : Cantidad de óxido de sodio presente en 100 g de silicato de sodio de acuerdo a su composición (g)

$PM_{Na_2O}$ : Peso molecular del óxido de sodio (g/mol)

$$\begin{aligned} Na_2O_{Na_2O_3Si} &= 10 \text{ g } Na_2O_3Si * \frac{8,43 \text{ g } Na_2O}{100 \text{ g } Na_2O_3Si} * \frac{\text{mol } Na_2O}{61,8 \text{ g } Na_2O} \\ &= 0,0136 \text{ mol } Na_2O \end{aligned}$$

- H<sub>2</sub>O

$$H_2O_{Na_2O_3Si} = \frac{Na_2O_3Si * \%H_2O}{PM_{H_2O}}$$

Dónde:

$H_2O_{Na_2O_3Si}$ : Moles de agua presentes en el silicato de sodio (g)

$Na_2O_3Si$ : Cantidad de silicato de sodio que se utilizará en cada síntesis (g)

$\%H_2O$ : Cantidad de agua presente en 100 g de silicato de sodio de acuerdo a su composición (g)

$PM_{H_2O}$ : Peso molecular del agua (g/mol)

$$H_2O_{Na_2O_3Si} = 10 \text{ g } Na_2O_3Si * \frac{64,40 \text{ g } H_2O}{100 \text{ g } Na_2O_3Si} * \frac{\text{mol } H_2O}{18,00 \text{ g } H_2O} = 0,3580 \text{ mol } H_2O$$

Solución de aluminato de sodio

Se determina la cantidad de aluminato de sodio en cada síntesis

$$Solución_{Na_2Al_2O_4} = SiO_{2Na_2O_3Si} * \frac{1 \text{ mol } Al_2O_3}{2 \text{ mol } SiO_2} * \frac{PM_{Al_2O_3}}{\%Al_2O_3}$$

Dónde:

$Solución_{Na_2Al_2O_4}$ : Cantidad de solución de aluminato de sodio a utilizar en síntesis

Nº1(g)

$SiO_{2Na_2O_3Si}$ : Moles de óxido de silicio presentes en el silicato de sodio (mol)

$PM_{Al_2O_3}$ : Peso molecular de alúmina (g/mol)

$\%Al_2O_3$ : Cantidad de alúmina presente en 100 g de la solución de aluminato de sodio de acuerdo a su composición (g)

$$\begin{aligned} & Solución_{Na_2Al_2O_4} \\ &= 0,0453 \text{ mol de } SiO_2 * \frac{1 \text{ mol } Al_2O_3}{2 \text{ mol } SiO_2} * \frac{102 \text{ g } Al_2O_3}{\text{mol } Al_2O_3} \\ & * \frac{100 \text{ g } Solución_{Na_2Al_2O_4}}{19,76 \text{ g } Al_2O_3} \\ & Solución_{Na_2Al_2O_4} = 11,67 \text{ g} \end{aligned}$$

- Moles de  $Na_2O$  y  $H_2O$  que aporta la solución de aluminato de sodio a la síntesis.

$$Na_2O_{Na_2Al_2O_4} = \frac{Solución_{Na_2Al_2O_4} * \%Na_2O}{PM_{Na_2O}}$$

Dónde:

$Na_2O_{Na_2Al_2O_4}$ : Moles de óxido de sodio presentes en la solución de aluminato de sodio (mol)

$Solución_{Na_2Al_2O_4}$ : Cantidad de solución de aluminato de sodio a utilizar en cada síntesis Nº1 (g)

$\%Na_2O$ : Cantidad de óxido de sodio presente en 100 g de solución de aluminato de sodio de acuerdo a su composición (g)

$PM_{Na_2O}$ : Peso molecular de óxido de sodio (g/mol)

$$\begin{aligned} Na_2O_{Na_2Al_2O_4} &= 11,67 \text{ g } Na_2Al_2O_4 * \frac{24,63 \text{ g } Na_2O}{100 \text{ g } Na_2Al_2O} * \frac{\text{mol } Na_2O}{61,8 \text{ g } Na_2O} \\ &= 0,0465 \text{ mol } Na_2O \end{aligned}$$

$$H_2O_{Na_2Al_2O_4} = \frac{\text{Solución}_{Na_2Al_2O_4} * \%H_2O}{PM_{H_2O}}$$

Dónde:

$H_2O_{Na_2Al_2O_4}$ : Moles de agua presentes en el aluminato de sodio (g)

$\text{Solución}_{Na_2Al_2O_4}$ : Cantidad de silicato de sodio que se utilizará en cada síntesis (g)

$\%H_2O$ : Cantidad de agua presente en 100 g de solución de aluminato de sodio de acuerdo a su composición (g)

$PM_{H_2O}$ : Peso molecular del agua (g/mol)

$$\begin{aligned} H_2O_{Na_2Al_2O_4} &= 11,67 \text{ g } Na_2Al_2O_4 * \frac{55,51 \text{ g } H_2O}{100 \text{ g solución } Na_2Al_2O} * \frac{\text{mol } H_2O}{18 \text{ g } H_2O} \\ &= 0,359 \text{ mol } H_2O \end{aligned}$$

### Soda Cáustica

Se determina la cantidad necesaria de soda caustica en cada síntesis

$$\text{moles } Na_2O = Al_2O_3_{Na_2O_3Si} * \frac{6 \text{ mol } Na_2O}{1 \text{ mol } Al_2O_3}$$

Dónde:

$\text{moles } Na_2O$ : Moles de soda caustica a utilizar en cada síntesis N°1 (mol)

$Al_2O_3_{Na_2O_3Si}$ : Moles de óxido de aluminio presentes en el aluminato de sodio (mol)

$$\text{moles } Na_2O = 0,0226 \text{ mol de } Al_2O_3 * \frac{6 \text{ mol } Na_2O}{1 \text{ mol } Al_2O_3} = 0,1357 \text{ mol } Na_2O$$

- Moles de  $Na_2O$  faltantes

$$\begin{aligned} \text{moles faltantes de } Na_2O &= \text{moles } Na_2O - Na_2O_{Na_2Al_2O_4} - Na_2O_{Na_2O_3Si} \\ \text{moles faltantes de } Na_2O &= 0,1357 \text{ mol} - 0,0465 \text{ mol } (Na_2O_{Na_2Al_2O_4}) \\ &\quad - 0,0136 \text{ mol } (Na_2O_{Na_2O_3Si}) \\ \text{moles faltantes de } Na_2O &= 0,07554 \text{ mol} \end{aligned}$$

Dónde:

*moles faltantes de  $Na_2O$* : Moles de necesarios agregar para cada síntesis (mol)

- Cantidad de soda caustica

*soda caustica*

$$\begin{aligned} &= \text{moles faltantes de } Na_2O * \frac{2 \text{ mol } Na}{1 \text{ mol } Na_2O} * \frac{1 \text{ mol } NaOH}{1 \text{ mol } Na} \\ &\quad * \frac{PM_{NaOH}}{\%NaOH} \end{aligned}$$

Dónde:

*soda caustica*: Cantidad de soda caustica a utilizar en cada síntesis N°1 (g)

$PM_{NaOH}$ : Peso molecular de hidróxido de sodio (g/mol)

$\%NaOH$ : Cantidad de hidróxido de sodio presente en 100 g de soda caustica de acuerdo a su composición (g)

*soda caustica*

$$= 0,07554 \text{ mol } Na_2O * \frac{2 \text{ mol } Na}{1 \text{ mol } Na_2O} * \frac{1 \text{ mol } NaOH}{1 \text{ mol } Na} * \frac{40 \text{ g}_{NaOH}}{1 \text{ mol } NaOH} \\ * \frac{100 \text{ g}}{50 \text{ g}_{NaOH}}$$

$$\text{soda caustica} = 12,08 \text{ g}$$

Agua destilada

Se determina la cantidad necesaria para cada síntesis

$$\text{moles } H_2O = \text{moles } Al_2O_3 * \frac{240 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } Al_2O_3}$$

Dónde:

*moles H<sub>2</sub>O*: Moles de agua destilada a utilizar en cada síntesis de zeolita (mol)

$$\text{moles } H_2O = 0,0226 \text{ moles } Al_2O_3 * \frac{240 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } Al_2O_3} \\ = 5,42 \text{ mol } Na_2O$$

- Moles de H<sub>2</sub>O faltantes

*moles faltantes de H<sub>2</sub>O*

$$= \text{moles } H_2O - H_2O_{Na_2Al_2O_4} - H_2O_{Na_2O_3Si} - H_2O_{\text{soda caustica}}$$

Dónde:

*moles faltantes de H<sub>2</sub>O*: Moles de necesarios agregar para cada síntesis (mol)

*moles faltantes de H<sub>2</sub>O*

$$= 5,42 - 0,359 \text{ mol } (H_2O_{Na_2Al_2O_4}) - 0,335(H_2O_{Na_2O_3Si}) \\ - 0,3357(H_2O_{\text{soda caustica}}) - 0,07554 (H_2O_{NaOH})$$

$$\text{moles faltantes de } H_2O = 4,294 \text{ mol}$$

De modo que para la preparación de la síntesis N°1 se requiere:

- 10 gr Silicato de sodio
- 11,67 gr Aluminato de sodio
- 12,08 gr Soda caustica
- 77,394 gr Agua

## 2. Cantidad de soda caustica para la disolución de alúmina trihidratada teóricamente.

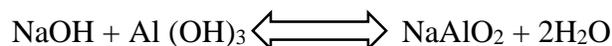
Conociendo que la alúmina trihidratada posee un 28,9 gr de Al, se puede conocer el porcentaje en peso de alúmina trihidratada.

$$\frac{28,9 \text{ gr Al}}{100 \text{ gr muestra}} * \frac{78 \text{ gr Al(OH)}_3}{27 \text{ gr Al}} * 100\% = 83\%p/\text{Al(OH)}_3$$

Entonces en 10 gr de alúmina de CVG Bauxilum se tiene:

$$10 \text{ gr Alumina} * \frac{0,83 \text{ gr Al(OH)}_3}{\text{gr muestra}} = 8,3 \text{ gr Al(OH)}_3$$

Mediante la ecuación química de la obtención de aluminato de sodio:



Donde se tiene:

$$0,106 \text{ mol Al(OH)}_3$$

Y

$$\begin{aligned} &0,106 \text{ mol NaOH} \\ &= 4,256 \text{ gr NaOH} \end{aligned}$$

Por lo tanto se necesitaría:

8,512 gr de Soda Caustica para la disolución.

### 3. Porcentaje másico y temperatura de disolución de los componentes presentes en las soluciones de aluminato ensayadas.

#### 3.1 Variación de la cantidad de soda caustica.

Tabla N° 16. Variación del contenido de soda caustica presente en la preparación del aluminato de sodio.

#	Alúmina [gr]	Soda Cáustica [gr]	Agua [gr]	Soda Cáustica (Después de disolución)	Agua (Después de disolución)	Temp. de disolución	Al2O3 % (Final)	Na2O % (Final)	H2O % (Final)	Disolución
1	10,01	39,75	40	39,75	32,92	92 °C	6,61	18,57	74,76	Si
2	10,02	30	40	30	35,02	95°C	7,29	15,44	77,22	Si
3	10,00	25	40	-	-	104°C	-	-	-	Si
4	10,00	18,75	40	18,75	3,43	112°C	16,97	22,51	60,45	Si
5	10,00	12,45	40	7,4254	0,00	115°C	31,33	27,59	40,99	Si
6	10	7,5	40	-	-	>140	-	-	-	No
7	10,05	5,625	40	-	-	>160	-	-	-	No

#### 3.2 Variación de la cantidad de agua.

Tabla N° 17. Variación del contenido de agua presente en la preparación del aluminato de sodio.

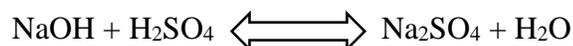
#	Alúmina [gr]	Soda Cáustica [gr]	Agua [gr]	Soda (Después de disolución)	Agua (Después De disolución)	Temperatura de disolución	Al2O3 % (Final)	Na2O % (Final)	H2O % (Final)	Disolución
8	10,047	18,75	30	24,75	12,1168	110	11,66	20,40	67,89	Si
9	10,0065	18,75	20	18,75	15,4896	105	12,35	16,37	71,23	Si
10	10,0275	18,75	10	18,75	6,2465	102	15,62	20,68	63,63	Si
11	20,0131	37,5	0	35,25	0	90	19,77	26,21	53,94	Si

### 4. Calculo tipo de la cantidad de ácido sulfúrico a utilizar en las síntesis que requieren neutralización.

Cantidad de soda caustica en exceso para la síntesis N°6:

$$0,0178 \text{ mol Na}_2\text{O}$$

Mediante la siguiente ecuación química se evidencia la cantidad de Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a necesitar:



$$0,0178 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

Conociendo las características de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1,83 g/ml

$$98,08 \text{ g/mol}$$

96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: en solución.

Entonces:

$$\frac{1,83 \text{ gr}}{\text{ml}} * \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} * \frac{96\%}{100\%} * \frac{\text{mol H}_2\text{SO}_4}{98,08\text{gr}} = 17,911 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \text{H}_2\text{SO}_4$$

Volumen necesario:

$$0,0178 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 * \frac{\text{l}}{17,911 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}$$
$$0,996 \text{ ml H}_2\text{SO}_4$$

##### **5. Calculo tipo de cantidad agua filtrada usada para el lavado por gramo de zeolita.**

Para poder hallar la cantidad de agua filtrada necesaria para lavar el gel de síntesis, se tomara como referencia la muestra N°6, conociendo entonces:

Masa de vidrio de reloj: 43,38 gr

Masa para del papel de filtro: 0,42 gr

Masa vidrio de reloj + papel de filtro + solución (después lavado): 66,58 gr

Cantidad de agua filtrada para lavar: 600 ml

$$66,5841\text{gr} - 43,3809\text{gr} - 0,4240\text{gr} = 22,7792\text{gr de solido neto}$$

$$\frac{600\text{ml}}{22,77\text{gr}} = 26,3\text{ml}$$

##### **6. Representacion de los porcentajes molares de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NA<sub>2</sub>O en un diagrama ternario, %H<sub>2</sub>O y el tiempo de cristalización.**

A continuacion se muestran los porcentajes molares bajo los cuales se representaron los diagramas ternarios

Tabla N° 18. Porcentaje molar de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, % de H<sub>2</sub>O y el tiempo de cristalización.

# Muestra	Fracción molar %SiO <sub>2</sub>	Fracción molar %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fracción molar %Na <sub>2</sub> O	% molar de agua en la mezcla de síntesis % H <sub>2</sub> O	Tiempo de cristalización (h)	Fase final por DRX
1	22	11	66	96	2h	A+FAU
2	34,48	8,62	56,90	95,79	4h	Amorfo
3	22,22	11,11	66,67	93,02	4h	A
4	35,33	17,67	47,00	87,00	24h	HSOD
5	28,57	14,29	57,14	91,95	24h	HSOD
6	40,00	20,00	40,00	91,27	24h	CAN
7	40,00	20,00	40,00	87,86	24h	CAN
8	22,22	11,11	66,67	95,24	24h	HSOD
9	31,75	15,87	52,38	95,44	24h	A
10	31,75	15,87	52,38	91,29	24h	HSOD
11	35,34	17,67	47,00	92,16	24h	HSOD
12	42,08	7,01	50,91	95,32	18h	FAU
13	44,78	14,93	40,30	94,16	24h	HSOD
14	40,00	20,00	40,00	94,12	24h	CAN
15	28,57	14,29	57,14	95,81	24h	A
16	34,48	8,62	56,90	91,92	24h	HSOD
17	41,67	20,83	37,50	90,03	24h	CAN
18	44,78	14,93	40,30	90,66	24h	CAN
19	34,48	8,62	56,90	95,79	18h	FAU
20	28,57	14,29	57,14	91,95	4h	A
21	44,93	11,23	43,84	94,61	18h	Fau+A
3(1)	22,22	11,11	66,67	93,02	1h	A
3(2)	22,22	11,11	66,67	93,02	2h	A+Hsod
3(8)	22,22	11,11	66,67	93,02	8h	Hsod+A
4(4)	35,33	17,67	47,00	87,00	4h	Hsod+A
4(8)	35,33	17,67	47,00	87,00	8h	Hsod+A
4(16)	35,33	17,67	47,00	87,00	16h	Hsod
19(8)	34,48	8,62	56,90	95,79	8h	Fau
19(12)	34,48	8,62	56,90	95,79	12h	Fau
19(36)	34,48	8,62	56,90	95,79	36h	Fau+Hsod
19(8e)	34,48	8,62	56,90	95,79	8h	Fau
19(16e)	34,48	8,62	56,90	95,79	16h	Fau
19(20e)	34,48	8,62	56,90	95,79	20h	Fau
19(24e)	34,48	8,62	56,90	95,79	24h	Fau

6.1 Diagramas triangulares correspondientes a mezclas de síntesis con % H<sub>2</sub>O similar y diferente tiempo de cristalización y con igual tiempo de cristalización y diferente porcentaje de H<sub>2</sub>O.

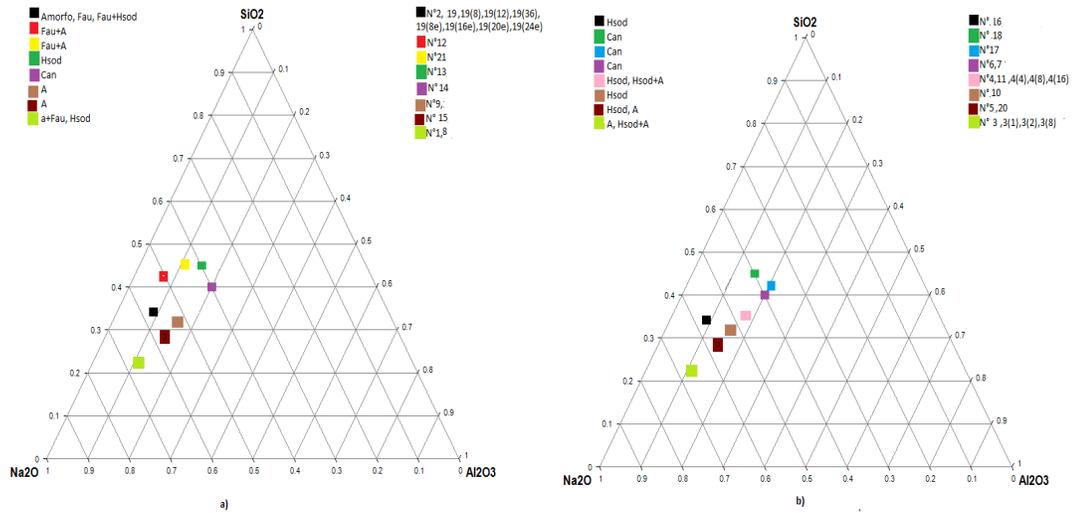


Figura N° 56 Diagrama triangular a) porcentaje H<sub>2</sub>O entre 95% y 96%. b) porcentaje H<sub>2</sub>O entre 87% y 91%, variando el tiempo de cristalización para ambos casos

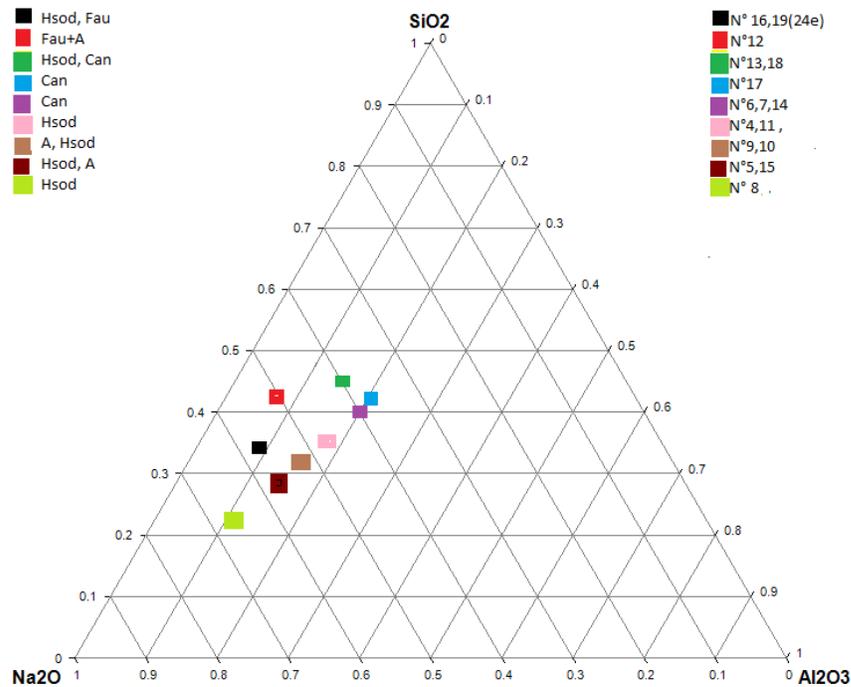


Figura N° 57 Diagrama triangular de tiempo de cristalización a 24 horas y diferente porcentaje H<sub>2</sub>O.

6.2 Diagrama ternario para muestras con % de H<sub>2</sub>O entre 87% y 91%, y tiempo de cristalización entre 16 y 24 horas.

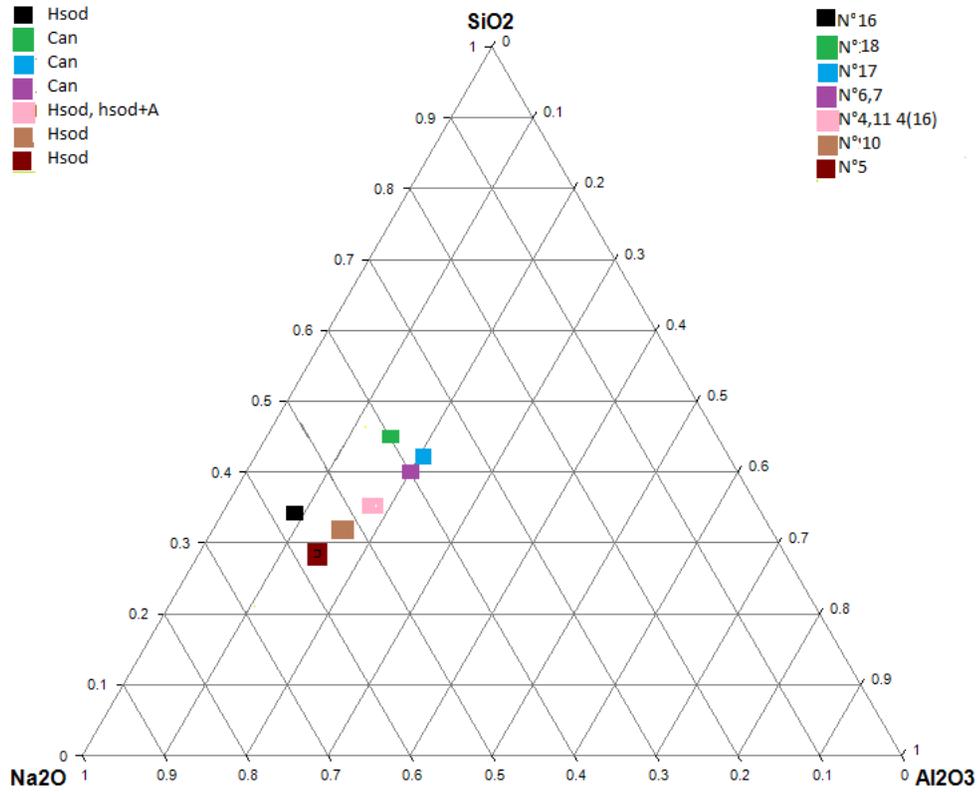


Figura N° 58 Diagrama triangular de tiempo de cristalización entre 16 y 24 horas y %H<sub>2</sub>O entre 87% y 91%

### 7. Cálculo del parámetro de celda.

Una vez identificadas las estructuras cristalinas se puede calcular el parámetro de celda, se tomaron los datos de la muestra N°19 para el cálculo, además, en primera instancia se debió hallar la distancia interplanar dada por la ley de Bragg:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

Dónde:

$d_{hkl}$  = Distancia entre los planos de reflexión presentando los índices de Miller hkl (Å).

n = Número entero que representa el orden de difracción.

$\lambda$  = Longitud de onda de la radiación de rayos X, la cual para la radiación  $K\alpha$  de cobre es 1,5404 Å.

$\theta$  = Ángulo correspondiente a la línea de difracción de índices h,k,l.

Distancia interplanar para  $\theta=15,36^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1 * (1,5404\text{Å})}{2 * 0,133}$$

$$d_{hkl} = 5,76$$

Conociendo los índices de Miller correspondientes a cada línea de difracción y con la distancia interplanar, se puede hallar el parámetro de celda, mediante la siguiente ecuación, que pertenece a un sistema cristalino cúbico:

$$a_0 = [(d_{hkl})^2 \times (h^2 + k^2 + l^2)]^{1/2}$$

Dónde:

h,k,l: Índices de Miller de cada línea de difracción (adim).

$$a_0 = [(5,76)^2 \times (3^2 + 3^2 + 3^2)]^{1/2}$$

$$a_0 = 25,12$$

Se realiza un promedio de  $a_0$  para las líneas tomadas y obtiene el parámetro de celda unitaria de la zeolita:

$$a_{0prom} = 25,01$$

Entonces

$$N_{Al} = 115,2 \times (a_0 - 24,191)$$

Dónde:

$N_{Al}$ : Número de átomos de aluminio por celda unitaria.

$$N_{Al} = 115,2 \times (25,01 - 24,191)$$

$$N_{Al} = 95,41$$

Además, para la estructura de la faujasita se cumple que:

$$N_{Al} + N_{Si} = 192$$

$$N_{Si} = 192 - N_{Al}$$

$$N_{Si} = 192 - 95,41 = 96,58$$

Con la siguiente ecuación se obtiene la relación Si/Al intrarreticular:

$$\frac{Si}{Al} = \frac{N_{Si}}{N_{Al}}$$

$$\frac{N_{Si}}{N_{Al}} = \frac{96,58}{95,41} = 1,01 = \frac{Si}{Al}$$

## 8. Datos para la obtención de la capacidad de adsorción y cálculo de la capacidad de adsorción.

8.1. Capacidad de absorción de agua de la muestra original para la síntesis 1

$$C_{AO} = \frac{(23,81 - 22,81)g - (23,65 - 22,8)g}{(23,65 - 22,8)} * 100\% = 19,5\%$$

8.2. Capacidad de adsorción de la muestra hidratada para la síntesis 1

$$C_{AO} = \frac{(23,79 - 22,8)g - (23,65 - 22,8)g}{(23,65 - 22,8)} * 100\% = 16,61\%$$

Tabla N° 19. Datos de las muestras seleccionadas para realizar el estudio de capacidad de adsorción de agua.

<b>Muestra</b>	<b>Crisol Vacío</b>	<b>Crisol + Muestra Inicial (a)</b>	<b>Crisol muestra seca (b)</b>	<b>Crisol + Muestra hidratada (c)</b>	<b>Cao</b>	<b>Cah</b>
<b>1</b>	22,81	23,81	23,65	23,79	19,49	16,61
<b>2</b>	21,67	22,67	22,58	22,64	10,31	6,31
<b>4</b>	20,07	21,07	20,90	21,06	20,59	19,32
<b>7</b>	23,31	24,32	24,27	24,29	5,15	1,95
<b>9</b>	21,44	22,45	22,29	22,44	18,50	17,86
<b>11</b>	20,60	21,60	21,52	21,58	9,13	7,55
<b>12</b>	21,67	22,40	22,27	22,39	22,09	19,86
<b>13</b>	20,60	21,59	21,48	21,59	12,57	12,29
<b>15</b>	21,44	22,45	22,33	22,51	13,58	20,19
<b>20</b>	22,81	23,81	23,64	23,79	20,37	18,20
<b>2(4)</b>	20,07	21,06	20,93	21,03	15,45	11,43
<b>19</b>	21,67	22,70	22,55	22,66	17,13	12,90
<b>19(36)</b>	20,07	21,06	20,88	21,05	22,04	20,17
<b>19(8e)</b>	20,60	21,60	21,38	21,59	27,58	26,64
<b>19(18)</b>	23,31	24,31	24,10	24,31	27,69	27,75
<b>4(1)</b>	22,81	23,83	23,65	23,82	20,73	19,91