

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**DISEÑO EXPERIMENTAL APLICADO A LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS
TIPO A PARA EL PROCESAMIENTO DEL GAS NATURAL**

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs. Arias M. Isabel L.
Silva M. Diego J.
Para optar al título
De Ingeniero Químico

Caracas, 2015

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**DISEÑO EXPERIMENTAL APLICADO A LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS
TIPO A PARA EL PROCESAMIENTO DEL GAS NATURAL**

TUTORES: Profa. Johliny Casanova
Profa. Adriana García

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs. Arias M. Isabel L.
Silva M. Diego J.
Para optar al título
De Ingeniero Químico

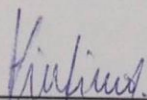
Caracas, 2015

Caracas, Junio 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 Isabel Lucia Arias Mendoza y Diego José Silva Matamoras, titulado:

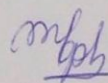
**“DISEÑO EXPERIMENTAL APLICADO A LA SÍNESIS DE ZEOLITAS
TIPO A PARA EL PROCESAMIENTO DEL GAS NATURAL”**

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**



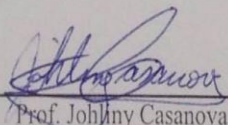
Prof. Virginia Sazo

Jurado



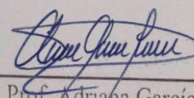
Prof. Carolina Pfaff

Jurado



Prof. Johlny Casanova

Tutor Académico



Prof. Adriana García

Tutor Académico

DEDICATORIA

Primeramente a Dios por ser siempre mi guía y fortaleza.

A mis padres por apoyarme en todo momento y decisión, porque por ellos soy quien soy.

A mis hermanos y cuñados, especialmente a Ana por ser mi ejemplo a seguir.

A mis sobrinos por ser mi inspiración.

A mis familiares y amigos por su apoyo incondicional y desinteresado.

A mi país para que esto no sea un requisito más.

Isabel Arias Mendoza

DEDICATORIA

A Dios, por ayudarme durante toda mi carrera universitaria y brindarme la oportunidad de convertirme en ingeniero.

A mis padres, por darme siempre su amor, por apoyarme y alentarme a lograr todas las metas que me he propuesto. Saber que los tengo a ustedes hace que mis logros sean más satisfactorios.

A mis tíos que se convirtieron en mis segundos padres.

A mis abuelos, porque siempre están cuando los necesito.

A mi familia, porque no pude haber tenido una mejor familia que la que tengo.

A mis amigos, por ofrecerme su amistad, por apoyarme cuando lo necesito, y por brindarme muchos momentos de felicidad.

Diego Silva

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a Dios por estar siempre a mi lado, por guiarme hacia mis triunfos y darme la fortaleza para afrontar las dificultades que se me han presentado. Gracias por permitirme llegar a ser ingeniero.

A mis padres por el amor y el apoyo que me brindan cada día de mi vida, gracias por la confianza que depositaron en mi desde siempre y gracias por educarme con los valores que hoy me definen; soy lo que soy gracias a ustedes. Papá, te agradezco por enseñarme que con dedicación y perseverancia puedo lograr cualquier meta que me proponga, y si me lo propongo puedo ser el mejor en lo que quiera. Mamá, no podría agradecerte en estas líneas todo lo que me has dado en 25 años, pero esta vez te doy gracias por enseñarme que no existe una sola manera de triunfar y de hacer las cosas bien, por enseñarme que el mejor camino es el de la excelencia y por animarme siempre a luchar por lo que quiero.

A mi tía Mireya y mi tío Eduardo gracias por ofrecerme su hogar, aguantarme durante todos estos años, y guiarme durante toda mi carrera, gracias en especial a ti tía por ser como una segunda madre para mi y estar siempre pendiente de mi y cuidarme.

A mi Universidad Central de Venezuela, por brindarme la oportunidad de formarme sobre tan altos estándares y convertirme en un profesional.

A mis tutoras Adriana García y Johliny Casanova, por ofrecerme una parte de todo su conocimiento, gracias por guiarme y acompañarme en este camino para poder culminar este TEG.

A los profesores de la Escuela de Ingeniería Química, por los conocimientos que me otorgaron, gracias por enseñarme lo obligatorio y mucho más.

A mi amiga y compañera de tesis Isabel Arias, gracias por el esfuerzo que invertiste para culminar el TEG, y por ofrecerme tu apoyo y tu amistad. Te deseo éxito en todo lo que hagas.

A mi familia por estar junto a mi en los momentos fáciles y en los difíciles.

A todos mis amigos, por formar parte de mi vida y acompañarme siempre, en especial a Mariale, Rafael, Oscar, Juan (Morocho), por esta conmigo y ayudarme en toda mi carrera, de igual manera a Amanda, Barbara, Roberto, Lyanne, Dayana, Nohely, Roxana, Majier, y a todos los que no nombre pero estuvieron ahí.

¡A todos muchas gracias!

Diego J. Silva M.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar gracias a Dios por guiar cada decisión en mi vida y por las bendiciones que me brinda con cada amanecer.

A mis padres por ser mi base, mis pilares y mi vida, porque gracias a ellos soy quien soy; a mi madre por su especial atención y dedicación siempre pensando en mi bienestar, a mi padre por sus palabras sabias y su confianza en cada momento.

A mis hermanos y cuñados por ser mis segundos padres especialmente a mi hermana Ana por ser mi ejemplo y siempre querer lo mejor para mí, igualmente a mis sobrinos por inspirarme; a mi abuela, mis tías y primos por siempre estar atentos a mi formación.

Agradezco a mi casa de estudio, la Universidad Central de Venezuela, por cada experiencia vivida y cada lección aprendida, a los profesores que en esta me han formado, especialmente a Humberto Kum por ser ejemplo de dedicación y lucha y por su apoyo incondicional en todo momento.

A mis tutoras Johliny y Adriana por su dedicación y paciencia durante la realización de este Trabajo Especial de Grado, de igual forma por su apoyo durante mi formación académica y por todos los conocimientos y oportunidades que me han brindado.

Agradezco especialmente a mi compañero Diego Silva por su amistad, paciencia, dedicación y apoyo, sé que ninguna otra persona lo hubiese hecho mejor.

A mis amigos por ser esa familia fuera de casa, Sarabasti, la hermana que la uni me regalo, por su incondicional y sincera amistad; Andrés igualmente por su amistad sincera. A mi amiga y compañera Lyanne por su comprensión y apoyo; a mis amigos por ser más que un grupo de estudio, Rafa, Male, Juan D y Oscar por tantos buenos momentos y por todo su apoyo durante todo este tiempo. A todos los que me han acompañado en esta experiencia Roberto, Taco, Majier, Luis C, Luis G, Diana, Manda, Barb, Armando, Jean; y a mis amigas de toda la vida por su paciencia y comprensión Liz, Mariatrid, Cary, Tey, Katy y Grillo. A Diego por siempre creer en mí.

A mis compañeros Valen, Jesús, Caro, Lore, Andri, Blanca, Maicol por su paciencia, enseñanzas y amistad.

¡Infinitas gracias, los quiero!

Isabel L. Arias M.

Arias M., Isabel L.

Silva M., Diego J.

**DISEÑO EXPERIMENTAL APLICADO A LA SÍNESIS DE ZEOLITAS TIPO
A PARA EL PROCESAMIENTO DEL GAS NATURAL**

**Tutoras Académicas: Profa. Johliny Casanova y Profa. Adriana García. Tesis.
Caracas, U.C.V Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 2015, 90
pp.**

Palabras claves: Diseño de Experimentos, Zeolita A, Síntesis de Zeolitas, Difracción de Rayos X, Zeolitas, Deshidratación, Adsorción, Gas Natural.

Resumen: El presente trabajo tuvo como objetivo principal determinar las variables de mayor influencia en la síntesis de zeolita tipo A para ser usada en la deshidratación del gas natural. Se realizó un diseño experimental del tipo factorial completo a dos niveles (2^k), nivel bajo (-) y nivel alto (+), representando los intervalos de variación de los 4 factores de diseño seleccionados a partir de la observación detallada de experiencias previas; los cuales fueron, la temperatura de cristalización, la relación $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$, la relación $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{NaO}_2}$ y el tiempo de cristalización; resultando un total de 16 experiencias de síntesis para las que se realizaron 3 réplicas, resultando entonces, 48 síntesis. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X, determinando la capacidad de adsorción de agua para cada sólido. Para las zeolitas tipo A obtenidas, la capacidad de adsorción de agua promedio fue 20%, expresada como gramos de agua por 100 gramos de zeolita seca. Los resultados de las síntesis fueron analizados mediante métodos estadísticos utilizando el software Minitab como herramienta de cálculo. De este estudio se obtuvo un diagrama de Pareto y un análisis de varianza, con los que se hicieron pruebas de hipótesis referidas a la influencia de los factores de diseño y la interacción entre estos sobre la síntesis. Finalmente se pudo concluir que la interacción entre la relación $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{NaO}_2}$ y el tiempo de cristalización, representa la influencia más significativa en la síntesis de zeolita del tipo A al considerar la adsorción como variable de respuesta.

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	3
I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
I.2 OBJETIVOS.....	5
I.2.1 Objetivo General.....	5
I.2.2 Objetivos Específicos	5
MARCO TEÓRICO	6
II.1 EL GAS NATURAL	6
II.2 ZEOLITAS	7
II.3 ZEOLITA A (Giannetto, 1990)	9
II.4 SÍNTESIS DE ZEOLITA A	10
II.5 DISEÑO DE EXPERIMENTOS (DOE)	15
II.5.1 Tipos de diseño de experimento	15
II.5.2 Aplicación del diseño de experimentos	16
MARCO METODOLÓGICO.....	23
III.1 SELECCIÓN Y EVALUACIÓN DE VARIABLES.....	23
III.2 REALIZACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS	24
III.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS	27
III.4 DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES.....	27
PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	28
IV.1 SELECCIÓN DE VARIALES Y CRITERIOS DE EVALUACIÓN	28
IV.2 DETERMINACIÓN DE LOS INTERVALOS DE OPERACIÓN DE LOS FACTORES DE DISEÑO	31
IV.3 REALIZACIÓN DE LAS EXPERIENCIA DE SÍNTESIS.....	31
IV.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS	32
IV.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS	40
IV.6 DETERMINACIÓN DE VARIABLES DE MAYOR INFLUENCIA EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITA A.....	49
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	50
V.1 CONCLUSIONES	50
V.2 RECOMENDACIONES	51

BIBLIOGRAFÍA52
ANEXOS55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N°1: Métodos para deshidratación del gas (KOCKEN, 2015).	7
Figura N°2: Estructura zeolita tipo A (Baerlocher, McCusker, & Olson, 2007).....	9
Figura N°3: Curva de cristalización de una zeolita.....	11
Figura N° 4: Esquema de síntesis de zeolita	24
Figura N° 5 : Patrón de DRX de la zeolita A de referencia.	32
Figura N° 6: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-01 (Pico característico de Zeolita A pura).	32
Figura N° 7: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-02 (Picos característico de Zeolita A pura).	33
Figura N° 8: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-03 (Picos característico de Zeolita A pura).	33
Figura N°9: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-04 (Picos característico de Zeolita A pura).	33
Figura N° 10: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-05 (No hay picos característicos de Zeolita A, sólido amorfo)	34
Figura N°11: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-06 (Picos característico de Zeolita A).	34
Figura N°12: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-07 (Mezcla de picos característico de Zeolita A y sólido amorfo).	34
Figura N°13: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-08 (Picos característico de Zeolita A).	35
Figura N°14: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-09 (Picos característico de Zeolita A).	35
Figura N°15: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-10 (Picos característico de Zeolita A y Zeolita Hidroxisodalita).	35
Figura N°16: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-11 (Picos característico de Zeolita A y Zeolita Hidroxisodalita).	36
Figura N°17: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-12 (Característico de Zeolita Hidroxisodalita).....	36
Figura N°18: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-13 (Característico de Zeolita A).....	36
Figura N°19: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-14 (Característico de Zeolita A).....	37
Figura N°20: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-15 (Característico de Zeolita A).....	37
Figura N°21: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-16 (Característico de Zeolita A).....	37
Figura N°22: Diagrama de Pareto con Adsorción como factor de respuesta.....	42
Figura N°23: Diagrama de Pareto con Cristalinidad como factor de respuesta.....	45
Figura N°24: Diagrama de Pareto con % de zeolita A como factor de respuesta.....	47
Figura N° 25: Patrón de DRX de la zeolita Hidroxisodalita de referencia.	73

Figura N° 26: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-01 (Pico característico de Zeolita A pura).	73
Figura N° 27: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-02 (Picos característico de Zeolita A pura).	73
Figura N° 28: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-03 (Picos característico de Zeolita A pura).	74
Figura N° 29: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-04 (Picos característico de Zeolita A pura).	74
Figura N° 30: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-05 (Picos no característicos de Zeolita A, sólido amorfo)	74
Figura N° 31: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-06 (Picos característico de Zeolita A).	75
Figura N° 32: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-07 (Picos característico de Zeolita A y sólido amorfo).	75
Figura N° 33: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-08 (Picos característico de Zeolita A).	75
Figura N° 34: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-09 (Picos característico de Zeolita A).	76
Figura N° 35: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-10 (Picos característico de Zeolita A y Zeolita Hidroxisodalita).	76
Figura N° 36: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-11 (Picos característico de Zeolita A y Zeolita Hidroxisodalita).	76
Figura N° 37: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-12 (Característico de Zeolita Hidroxisodalita).....	77
Figura N° 38: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-13 (Característico de Zeolita A).....	77
Figura N° 39: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-14 (Característico de Zeolita A).....	77
Figura N° 40: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-15 (Característico de Zeolita A).....	78
Figura N° 41: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-16 (Característico de Zeolita A).....	78
Figura N° 42: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-01 (Pico característico de Zeolita A pura).	78
Figura N° 43: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-02 (Picos característico de Zeolita A pura).	79
Figura N° 44: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-03 (Picos característico de Zeolita A pura).	79
Figura N° 45: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-04 (Picos característico de Zeolita A pura).	79
Figura N° 46: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-05 (Picos no característicos de Zeolita A, sólido amorfo)	80

Figura N° 47: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-06 (Picos característico de Zeolita A).	80
Figura N° 48: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-07 (Picos característico de Zeolita A y sólido amorfo).	80
Figura N° 49: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-08 (Picos característico de Zeolita A).	81
Figura N° 50: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-09 (Picos característico de Zeolita A).	81
Figura N° 51: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-10 (Picos característico de Zeolita A y Zeolita Hidroxisodalita).	81
Figura N° 52: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-11 (Picos característico de Zeolita A y Zeolita Hidroxisodalita).	82
Figura N° 53: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-12 (Característico de Zeolita Hidroxisodalita).	82
Figura N° 54: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-13 (Característico de Zeolita A).	82
Figura N° 55: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-14 (Característico de Zeolita A).	83
Figura N° 56: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-15 (Característico de Zeolita A).	83
Figura N° 57: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-16 (Característico de Zeolita A).	83
Figura N°58: Diagrama de Pareto	90

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1: Actividades y herramientas para el análisis de resultados.	18
Tabla N° 2: Análisis de Varianza (ANOVA)	21
Tabla N° 3: Reactivos necesarios para la síntesis de zeolita A.....	25
Tabla N° 4: Materiales necesarios para la síntesis de zeolita A.	25
Tabla N° 5: Niveles de operación de los factores de diseño.....	31
Tabla N° 6: Matriz de diseño	31
Tabla N° 7: % de Adsorción y cristalinidad de los sólidos obtenidos.	39
Tabla N° 8: Análisis de Varianza con Adsorción como factor de respuesta.	44
Tabla N° 9: Análisis de Varianza con Cristalinidad como factor de respuesta.	46
Tabla N° 10: Análisis de Varianza con % de zeolita A en el sólido como factor de respuesta	48
Tabla N° 11: Matriz de Selección.....	62
Tabla N° 12: Resultados de las variables de respuesta.	84

INTRODUCCIÓN

El presente Trabajo Especial de Grado forma parte de un Proyecto de Investigación desarrollado entre la Facultad de Ingeniería y la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, el cual está orientado en la producción de tamices moleculares de baja relación Si/Al utilizando materia prima nacional para el procesamiento del Gas Natural, con el propósito de suplir la carencia de este tipo de tecnología en el país. La zeolita tipo A es utilizada para la deshidratación de gas natural, siendo este proceso esencial para el procesamiento del gas, por lo que la síntesis de este tipo de zeolitas se hace importante, en particular a partir de materiales de partida disponibles en Venezuela. De este modo, el presente trabajo tuvo como objetivo principal determinar las variables de mayor influencia sobre la síntesis de zeolita A para ser usada como desencante en el procesamiento del Gas Natural.

La síntesis de zeolita A, según lo reportado en la bibliografía, se ve influenciada por diversas variables, lo que ha llevado a la modificación de las mismas con el fin de obtener un sólido apto con el menor gasto de los recursos. Siguiendo con este orden de ideas, se planteó la realización de un diseño experimental del tipo factorial a dos niveles, lo que quiere decir que las variables de diseño involucradas en este fueron evaluadas en un intervalo de operación limitados por un nivel bajo y un nivel alto cada una. La selección de los factores de diseño se realizó sometiendo a discusión los resultados obtenidos de las modificaciones a las variables involucradas en la síntesis en experiencias previas; estos factores fueron temperatura de cristalización evaluada a 80 y a 100°C, la relación $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$ evaluada a 1,65 y 3, la relación $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{NaO}_2}$ evaluada a 20 y a 40, y el tiempo de cristalización evaluado a 2 y 4 horas. Conociendo esto, se realizaron 3 réplicas de las 16 experiencias resultantes del diseño experimental; los sólidos obtenidos fueron caracterizados y posteriormente sometidos a un estudio estadístico que consistió en la realización de pruebas de hipótesis a partir de un análisis de varianza y como herramienta gráfica un diagrama de Pareto, ambos arrojados por el software Minitab.

Finalmente, a partir del análisis estadístico y considerando la adsorción como factor de respuesta determinante para definir las variables influyentes en la síntesis de zeolita A, se pudo concluir que la interacción entre la relación $\frac{H_2O}{NaO_2}$ y el tiempo de cristalización, representa la influencia más significativa en la síntesis de zeolita del tipo A. Sin embargo se recomienda la aplicación de otro tipo de diseño de experimentos con la finalidad de optimizar el proceso de obtención del sólido, de igual forma la aplicación de la metodología planteada en este Trabajo Especial de Grado para otros tipos de zeolita.

El trabajo está estructurado en secciones, iniciando la sección I con la Introducción donde se señala la motivación y los objetivos del trabajo. Luego en la sección II se presenta el Marco Teórico relacionado con los fundamentos del trabajo; continuando en la sección III se presenta la metodología usada para la obtención de los resultados, los cuales son presentados y analizados en la sección IV. En la sección V se indican las conclusiones y recomendaciones derivadas del trabajo, y finalmente se citan las referencias bibliográficas consultadas y se presenta una sección de Anexos con datos complementarios del trabajo.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En los últimos años Venezuela ha sido reconocida a nivel mundial en el ámbito energético, no solo por contar con grandes reservas de petróleo, sino también, por las considerables reservas probadas de gas natural, éstas se encuentran alrededor de los 197 BPC (Billones de Pie Cúbicos), ubicándose como el octavo (8vo) país con mayores reservas en el mundo y el primero en América Latina (PDVSA, 2013), razones que motivan el desarrollo de la industria gasífera en el país como uno de los proyectos de mayor envergadura en los años recientes. El gas natural tiene asociado varios elementos considerados contaminantes, siendo crítica la presencia de H₂O; esto hace necesario cumplir con las normas establecidas en la Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela N° 38.771, la cual establece que el gas debe poseer un máximo de 5,65 Lbm H₂O / MMPC, haciendo de la deshidratación una de las etapas más importantes durante su procesamiento, ya que la presencia del H₂O afecta directamente en el aseguramiento y transporte del gas en las tuberías.

Para temperaturas de condensación del gas seco menores a los -50°F, se hace necesaria la utilización de tamices moleculares, siendo el método de deshidratación aplicable para alcanzar valores menores a las 10Lbm de H₂O por MMPC. Considerando entonces las cifras de procesamiento de gas en el país y la falta de producción nacional de tamices para la deshidratación, podría traducirse en una carencia para el Estado, tanto a nivel tecnológico como económico, mencionando que los tamices moleculares a ser usados para deshidratar el gas son 100% importados.

En vista de la necesidad planteada acerca de contar con tamices moleculares desarrollados con tecnología nacional en el país, se han realizado una serie de experiencias de síntesis de zeolitas de baja relación Silicio – Aluminio a nivel de laboratorio en la Universidad Central de Venezuela con la finalidad de reproducir y optimizar las metodologías de síntesis en la bibliografía existente. El desarrollo de

estas experiencias, está enfocado en la síntesis de zeolitas de tipo A, siendo estas de gran aplicabilidad en la industria para procesos de deshidratación; en estas se han estudiados diversos factores influyentes en la metodología de síntesis, como lo son las composiciones de las mezclas de partida, naturaleza de los reactivos, entre otros. Tomando en cuenta la cantidad de data recolectada se requiere identificar las variables más influyentes en la síntesis, que permita determinar la influencia de los parámetros más importantes en la síntesis de zeolita A, con el objetivo a mayor plazo de ser aplicada en la producción a nivel industrial de tamices requeridos en el país. En el presente Trabajo Especial de Grado se plantea un diseño experimental con el objetivo de reconocer las variables más influyentes en la síntesis de zeolita del tipo A, definiendo así el camino de síntesis más apropiado utilizando materia prima nacional, lo que también representa un ahorro económico e impulso del aparato productivo nacional.

I.2 OBJETIVOS

I.2.1 Objetivo General

Determinar las variables de mayor influencia sobre la síntesis de zeolita de tipo A a partir de geles aluminosilicatos, para el diseño de una planta de producción de desecantes sólidos a usar en el procesamiento de gas natural.

I.2.2 Objetivos Específicos

- Seleccionar variables y criterios de evaluación, de las metodologías realizadas anteriormente para la obtención de zeolita A.
- Determinar rangos de variables de operación válidos para la obtención de zeolita A.
- Realizar las experiencias de síntesis en función al diseño experimental definido.
- Caracterizar los sólidos obtenidos para la determinación de sus propiedades.
- Realizar el análisis estadístico de los resultados utilizando el software Minitab
- Determinar las variables que presentan mayor influencia sobre la síntesis de zeolita A.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

II.1 EL GAS NATURAL

Se denomina gas natural al formado por los miembros más volátiles de la serie parafínica de hidrocarburos, principalmente metano, cantidades menores de etano, propano y butano que puede contener porcentajes muy pequeños de compuestos más pesados; además, es posible conseguir en el gas natural cantidades variables de otros gases no hidrocarburos, como dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, nitrógeno, vapor de agua, entre otros (Pérez Palacio & Martínez, 1994).

Venezuela cuenta con una reserva de gas natural de 197 BPC, de las cuales, la mayor parte de estas se caracterizan por ser gas asociado y con un considerable contenido de H_2S , CO_2 y vapor de agua, clasificándolo como un gas agrio (PDVSA, 2012).

Un gas agrio es aquel que contiene cantidades considerables de H_2S y CO_2 , que en presencia de agua se vuelven corrosivos; en función a esto, este gas no es seguro ni para su transporte y ni para los procesos implicados en su uso, ya que, estas condiciones de composición promueven la formación de soluciones ácidas que generan deterioro en las tuberías, ya sea por incrustaciones u oxidación de las mismas; además de esto, el agua presente, a ciertas condiciones de temperatura y presión suele generar la formación de hidratos, generando desde caídas de presión hasta el taponamiento de las tuberías.

Por ser el agua el componente que hace del resto de los agentes contaminantes, como el CO_2 y H_2S , los causantes de los problemas de aseguramiento en el almacenamiento y transporte del gas, la etapa de deshidratación en las etapas de producción o tratamiento del mismo es sumamente indispensable.

Existen diversos métodos de deshidratación del gas, en la siguiente figura se muestra la aplicación del método apropiado en función al contenido de agua en el gas y el punto de condensación del gas seco.

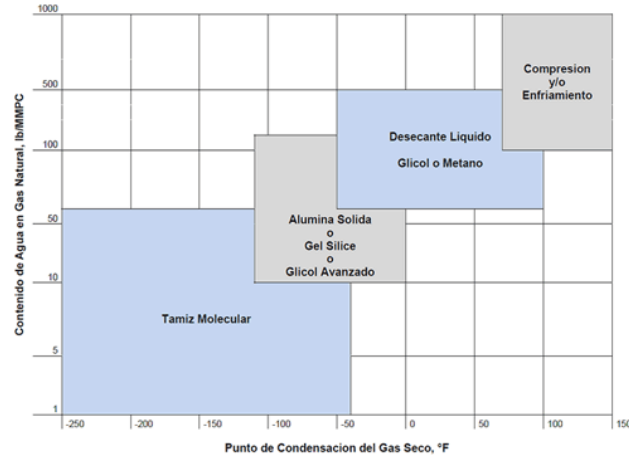


Figura N°1: Métodos para deshidratación del gas (KOCKEN, 2015).

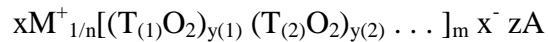
En función a los requerimientos de contenido de agua en el gas, observando la figura N°1, se puede deducir que para alcanzar niveles de agua menores a 10 lbm/MMPC se hace necesario el uso de tamices moleculares como método de adsorción.

Los tamices moleculares son materiales microporosos naturales o sintéticos (tales como aluminosilicatos cristalinos) que pueden ser deshidratados sin afectar a su estructura cristalina (Business Dictionary, 2015). En este caso, para efectos de adsorción son utilizadas las zeolitas.

II.2 ZEOLITAS

El término “Zeolita” fue usado inicialmente para referirse a una familia de minerales caracterizada por presentar propiedades de intercambio iónico y de desorción reversible de agua. En la actualidad, este término abarca tanto a minerales naturales como a minerales sintéticos con características estructurales en común, con un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros unidos entre sí por átomos de oxígeno, confiriéndole así, una superficie microporosa con un área interna extremadamente grande en relación a su área externa. Esta

microporosidad es abierta, permitiendo la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que lo rodea; siendo limitada por el diámetro de poro de la zeolita ya que solo pueden ingresar o salir del espacio intracrystalino aquellas moléculas de dimensiones menores a un cierto valor crítico, variante según la zeolita. La fórmula química de la celda unitaria puede representarse de la siguiente manera:



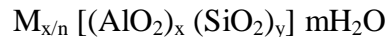
Donde:

M: Cation de valencia n ($x > 0$).

T: $T_{(1)}$, $T_{(2)}$, . . . : Elementos del esqueleto cristalino.

A: Agua, moléculas diversas, pares iónicos ($z > 0$).

En las zeolitas más comunes, T representa a los elementos silicio y aluminio, por lo que la fórmula química por celda unitaria quedaría de la siguiente forma:



En donde M representa al cation de valencia n, m es el número de moléculas de agua, x e y indica el número de tetraedros por celda unitaria (Giannetto, 1990).

Las zeolitas se pueden clasificar según el tamaño de poro de su estructura intracrystalina, de la siguiente manera (Margarit, 2012):

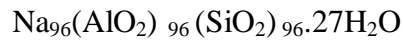
- Zeolitas de poro pequeño: canales delimitados por anillos de 8 tetraedros.
- Zeolitas de poro medio: canales delimitados por anillos de 10 tetraedros.
- Zeolitas de poro grande: canales delimitados por anillos de 12 tetraedros.
- Zeolitas de poro extragrande: canales delimitados por anillos de más de 12 tetraedros.

Debido a su estructura y composición, las zeolitas presentan una serie de importantes propiedades que a su vez le confieren una amplia aplicabilidad en la industria. Los principales usos son los siguientes: catalizadores, intercambiadores, adsorbentes, entre otros.

Las zeolitas tienen gran aplicabilidad en el área de la adsorción para la purificación de gases, siendo las zeolitas del tipo A y del tipo Faujasita, como las comúnmente usadas para este fin.

II.3 ZEOLITA A (Giannetto, 1990)

Sintetizada normalmente bajo forma sódica, presenta una relación Si/Al igual a 1. Pertenece al sistema cúbico y cuando está completamente hidratada y en forma sódica tiene un parámetro de celda unitaria igual a 24,60. La fórmula química de su celda unitaria puede expresarse como:



La estructura de la zeolita tipo A esta formada por la unión de un cubo simple, $\text{C}_4\text{-C}_4$ (formado por dos anillos de cuatro tetraedros) y un octaedro truncado (formado por 24 tetraedros), mejor conocido como caja β o caja sodalita. La unión de las cajas sodalitas, por cuatro de sus caras cuadradas, con los dobles anillos de cuatro tetraedros conduce a un poliedro, el cual encierra una gran cavidad conocida como “supercaja α ” (ver Figura N°2) de diámetro interno igual a 11,4 Å, el camino a esta supercaja está dado por los anillos conformados por 8 átomos de oxígeno, que limita el paso a moléculas con diámetros inferiores a 4,5 Å, como lo son los alcanos lineales, el agua, el CO_2 , entre otras.

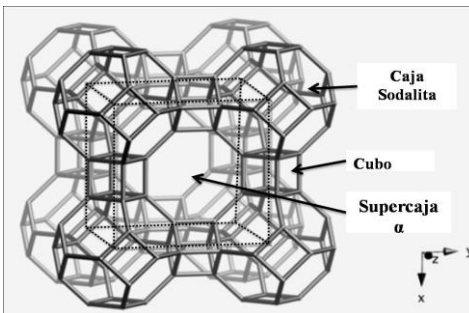


Figura N°2: Estructura zeolita tipo A (Baerlocher, McCusker, & Olson, 2007).

El diámetro efectivo del poro de la zeolita suele variar en función al catión de compensación de esta; para el caso del potasio (K) el diámetro de poro efectivo es de aproximadamente 3 Å, para el sodio (Na) es de 4 Å y para el calcio (Ca) es 5 Å; a estas zeolitas se les conoce como zeolita 3A, 4A y 5A respectivamente.

II.4 SÍNTESIS DE ZEOLITA A

Conociendo entonces la zeolita de interés para efectos del presente Trabajo Especial de Grado, a continuación se describe de forma general la información pertinente a la síntesis de la misma.

Las zeolitas en general, son sintetizadas a partir de soluciones acuosas saturadas de composición apropiada, en un dominio de temperatura entre 25 y 300 °C; siendo su naturaleza determinada por factores cinéticos, determinando su estructura o composición química haciendo variar la composición de las soluciones y las condiciones de operación. Generalmente son sintetizadas bajo condiciones hidrotermales en medios alcalinos. El álcali, la fuente de aluminio, la fuente de silicio y el agua son mezclados en proporciones adecuadas, originando el gel de síntesis de la zeolita. La composición de la mezcla reaccionante queda definida a través de las siguientes relaciones molares (Giannetto, 1990):

- Relación $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$, la cual tiene su efecto principal de la composición estructural del sólido.
- Relación $\frac{\text{OH}^-}{\text{SiO}_2}$, con influencia en el grado de oligomerización de los silicatos.
- Relación $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{OH}^-}$, con influencia en la velocidad de cristalización del sólido.

Una vez fijadas las relaciones molares de partidas se forma el gel de síntesis, el cual pasa a la etapa más importante del proceso de obtención del sólido, la cristalización. Esta etapa describe una curva sigmoideal como se puede apreciar en la Figura N°3 donde se pueden diferenciar 3 zonas de crecimiento que son, el periodo de inducción donde se empiezan a formar los núcleos de condensación de la fase cristalina y es el periodo más importante. Luego se da paso a la etapa de crecimiento de la zeolita, aquí es donde la velocidad es mayor gracias a que los cristales crecen a partir de los núcleos de condensación formados en la primera etapa. Por último ocurre la etapa donde disminuye la velocidad de cristalización también llamada de agotamiento (Margarit, 2012).

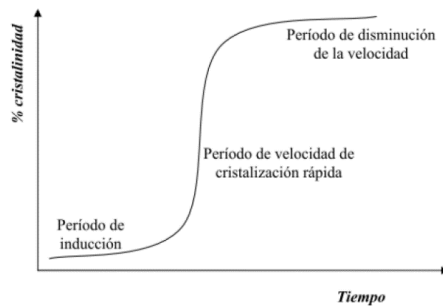


Figura N°3: Curva de cristalización de una zeolita.

Por lo presentado anteriormente, existen un gran número de variables que pueden influenciar la síntesis de una zeolita, entre los principales factores se tiene (Giannetto, 1990):

- **Naturaleza de los reactivos:**

Agua: Es el constituyente esencial de la mezcla reaccionante, siendo el medio que contiene las especies que van a cristalizar y el cual permite la transformación de la fase amorfa (el gel) en la fase cristalina (la zeolita).

Concentración de OH^- : Se consideran buenos agentes complejantes a los iones OH^- los cuales incrementan fuertemente los efectos mineralizadores del agua, disolviendo la alúmina (o su hidróxido) y la sílice formando aniones aluminatos y silicatos.

Naturaleza y fuente de cationes de compensación: Generalmente son utilizados los cationes alcalinos, alcalinotérreos o cationes derivados de aminas y amonios cuaternarios. Son introducidos bajo la forma de base, permitiendo ajustar al mismo tiempo el pH, o bajo forma de sales. La naturaleza de los cationes presentes es uno de los principales factores que determinará el tipo de zeolita a formarse.

Fuente de silicio y aluminio: Suelen utilizarse soluciones de silicatos y aluminatos alcalinos que al mismo tiempo son fuentes de cationes de compensación. Las zeolitas más metaestables son preparadas con las fuentes de Si y Al más reactivas como es el caso de soles y geles.

- **Composición de la mezcla reaccionante:** Una vez fijada la naturaleza de los constituyentes de la mezcla reaccionante, el siguiente factor importante es la proporción de los reactivos, determinada por las relaciones antes referenciadas, siendo determinantes para el tipo de zeolita a sintetizar.
- **Temperatura de cristalización:** El rango de temperatura de cristalización está comprendido entre la temperatura ambiente y los 300°C, en el caso de zeolitas tipo A, X y Y son sintetizadas aproximadamente a 100°C (Giannetto, 1990). Esta temperatura tiene gran influencia en el proceso de nucleación y el crecimiento de los cristales (Contreras y Rondón, 2014).
- **Agitación:** La agitación es recomendada para mantener una temperatura homogénea en el sistema reaccionante, más sin embargo, dependiendo del tipo de zeolita se debe agitar o no ya que puede generar la formación de otros productos.
- **Tiempo de reacción:** Dependiendo de la zeolita que se desee sintetizar y de las condiciones operatorias escogidas, en particular la temperatura de reacción, el tiempo de cristalización puede variar en un rango amplio de tiempo. Por otra parte si se deja evolucionar el medio de síntesis aparecerán fases cristalinas sucesivas pasando desde la menos hasta la más estable tal como lo predice la Ley de Ostwald.

Conocidos los factores de mayor influencia en la síntesis de zeolitas, así como la importancia de este sólido en la industria, en los últimos años, se han desarrollado trabajos de investigación en la Escuela de Ingeniería Química en la Universidad Central de Venezuela, con el propósito de optimizar las condiciones citadas en las bibliografías, en estos, se han variado la mayoría de los factores mencionados, obteniendo en ocasiones resultados favorables o deseados.

Con la finalidad de conocer acerca de la variación de parámetros en la síntesis y aportar información valiosa para el desarrollo de este Trabajo Especial de Grado en el que se ha planteado la definición de las variables más relevantes de síntesis de zeolita del tipo A, se consideran los siguientes trabajos previos.

López (1991), en su trabajo de investigación, reporta la síntesis de zeolitas tipo Faujasita a partir de materiales disponibles en empresas venezolanas: sílice sólida, solución de silicato de sodio, alúmina trihidratada y soda cáustica. En este trabajo se ensayaron diversas composiciones de la mezcla de síntesis, a 100°C como temperatura de cristalización, variando el tiempo de cristalización. Con las dos fuentes de silicio fue posible obtener zeolitas tipo Faujasita con diferente relación Si/Al. Se observó un efecto importante de la naturaleza de la fuente de silicio. Así por ejemplo, con sílice sólida fue posible obtener la zeolita Faujasita con mayor relación Si/Al (2,2 y 2,5) en un intervalo de composición más amplio.

En el Trabajo Especial de Grado de Gallardo y Mendoza (2011), se realizaron varias experiencias de síntesis de zeolitas, para la síntesis de la zeolita A resultó que al aumentar la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ dejando fija las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ para un tiempo determinado de cristalización, se tuvo resultados característicos de la zeolita buscada, mientras que si se aumentaban las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, el resultado no era el esperado; la agitación no arrojó resultados favorables. En cuanto a la síntesis de zeolita del tipo Faujasita, se tuvo que la disminución de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y el aumento de la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ favorecen la formación de las zeolitas de este tipo.

Yáñez (2013), en su Trabajo Especial de Grado, toma como referencia las síntesis realizadas por Gallardo y Mendoza (2011), haciendo variaciones en alguno de los parámetro ya establecidos, para un primer bloque de síntesis de zeolita A se obtuvo que la disminución de la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ hasta 30 no afecta el resultado de la síntesis al trabajar con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ alrededor de 2, también se puede decir que, al variar la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ entre 0,8 y 2 y omitiendo el tiempo de envejecimiento, se sigue obteniendo zeolita del tipo A, mientras que al agregar una fuente de potasio no se obtuvo esta zeolita; para un segundo bloque de síntesis, se varió la fuente de silicio con la intención de reproducir los resultados del primer bloque, pero no fue posible por lo que se aumentaron las relaciones de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, aumentando el tiempo de cristalización y omitiendo el envejecimiento, y así se obtuvo como resultado zeolita A; adicional a esto, se probó con una nueva

fuelle de silicio (silicatu de Glassven) manteniendo las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 100, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ igual a 3 con tiempo de cristalización de 24h y sin tiempo de envejecimiento, obteniéndose como resultado zeolita A. Las experiencias de síntesis para zeolitas del tipo Faujasita, también partieron del trabajo especial de grado antes mencionado, usando dos fuentes de silicio distintas a la referencia, obteniendo resultados no reproducibles, por lo que se disminuyó la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 4, trabajando con $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 40, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ igual a 1,69, con 20h de cristalización con y sin envejecimiento y así se logró obtener zeolita FAU; adicionalmente, se incluyeron fuentes de potasio, resultando otro tipo de zeolita.

En el Trabajo Especial de Grado desarrollado por Contreras y Rondón (2014) se fijaron las relaciones de la mezcla de partida, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 40, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ igual 3, con tiempos de cristalización entre 0 y 8 horas sin tiempo de envejecimiento para sintetizar zeolitas del tipo A, en estas experiencias se variaron parámetros como la agitación, el orden de agregado de las muestras de partida y el uso de “siembras”, estudiando el tiempo de formación de la zeolita, teniéndose que para dos 2 horas de cristalización se puede obtener zeolita A, que el orden de agregado no tiene mayor influencia en el sólido obtenido y que la agitación durante la cristalización favorece la formación del sólido en menor tiempo.

Recientemente, en el Trabajo realizado por De Sousa y Flores (2015), se logró determinar las condiciones de formación de aluminato de sodio a partir de alúmina trihidratada, logrando omitir el agua como componente de partida para la formación del mismo; por lo que es posible obtener aluminato de sodio con una relación mínima de gramos de alúmina trihidratada y soda cáustica igual a 0,5656.

De forma general, estos trabajos de investigación son de gran aporte en cuanto a los métodos de síntesis, considerando la metodología general de obtención de zeolitas, así como el conocimiento de los diferentes sólidos que se puedan obtener frente a cambios en las variables que se reportan por la bibliografía como las más influyentes o determinantes para este fin.

En los Trabajos de Grado mencionados, las síntesis de zeolita se han llevado a cabo modificando las variables en base a experiencias de síntesis anteriores

reportadas en la bibliografía y a trabajos previos realizados en el Laboratorio de Refinación de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, siendo un proceso arduo ya que consume mucho tiempo y reactivos, por eso en este Trabajo Especial se empleará un método más eficiente y efectivo como lo es el diseño de experimentos, empleando métodos de análisis estadísticos para el estudio de los resultados.

II.5 DISEÑO DE EXPERIMENTOS (DOE)

El diseño de experimentos es una técnica que consiste en realizar una serie de experimentos en los que se provocan cambios premeditados en las variables de un proceso, de manera que es posible observar e identificar las causas de los cambios en la respuesta de salida (Montgomery, 2004); representando alternativas viables enfocadas en la mejora de procesos, permitiendo conocer relaciones causa-efecto frente a modificaciones que se le hagan, teniendo como beneficio inmediato el ahorro en materia económica y de tiempo en vista a la planificación que un diseño de experimento requiere.

II.5.1 Tipos de diseño de experimento

Existen diversos tipos de diseños experimentales, los diseños usualmente utilizados se presentan a continuación, mencionando que, la letra “k” representa el número de factores involucrados en los diseños (Tanco, 2008):

Factoriales Completos: Estos diseños incluyen todas las combinaciones posibles entre los niveles de cada factor. Por tanto, el número de experimentos necesarios es el producto de la cantidad de niveles de cada uno. Los diseños con factores a dos niveles (2^k) son muy utilizados en la industria, ya que son muy eficientes y permiten la estimación de todos los efectos.

Factoriales Fraccionados: Aún para factores a dos niveles, el número de experimentos requeridos para un factorial completo puede ser alto. Para reducir el número de experimentos, es posible seleccionar una fracción, como una mitad o un cuarto, de un factorial completo. Un 2^{k-p} factorial fraccionado es un diseño que

selecciona una fracción $1/2^p$ del 2^k . Estos diseños poseen la desventaja de tener efectos confundidos, lo que dificulta la interpretación de los resultados.

Plackett-Burman: Es un diseño de barrido, que permite establecer la relación entre variables de estudio y la variable respuesta. Es un diseño completamente ortogonal que reduce substancialmente el número de experimentos a realizarse con un elevado número de variables. En este diseño cada factor se coloca a 2 niveles y el número de experimentos N es múltiplo de 4. Las variables pueden ser de tipo cualitativa o cuantitativa.

Central Compuesto: Consiste en un diseño factorial fraccionado (2^{k-p}) para estudiar el efecto de k factores cuantitativos, aumentado con la realización de 2^k experimentos en puntos axiales y n_c puntos centrales. Debido a que estos diseños permiten la estimación de un modelo cuadrático, se utilizan frecuentemente para objetivos de optimización, o cuando se intuye que la respuesta no será lineal. Cuando los puntos axiales, se ubican sobre el cubo formado por el factorial, estos diseños de tres niveles se les llama Centrados en el Cubo (FCC).

Box-Behnken: Son diseños para factores cuantitativos a tres niveles y pueden ser también utilizados para ajustar un modelo de segundo orden. Estos diseños son utilizados como sustituto de los Centrales Compuestos, cuando existen restricciones en el espacio y experimentar en las esquinas es inconveniente. Estos diseños son sencillos de utilizar, y tienen la ventaja de poder realizarse secuencialmente.

II.5.2 Aplicación del diseño de experimentos

Para aplicar el enfoque estadístico en el diseño de un experimento, es necesario que todos los que participan en el mismo tengan desde el principio, una idea clara de que es lo que va a estudiarse, cómo van a tomarse los datos, y tener al menos una comprensión cualitativa de la forma en que estos van a analizarse. A continuación se muestra el procedimiento que se debe seguir (Montgomery & Runger, 2004):

Reconocimiento del problema: El primer paso para realizar un Diseño Experimental es reconocer el problema, entendiéndose como problema tanto una situación no

deseable en la que algo está funcionando mal, como una situación que trabaja correctamente, pero que, se desea mejorar.

Elección de los factores y niveles: El paso siguiente consiste en proponer cuáles son los factores que se intuye que pueden influir en el problema que se está considerando. Una vez identificados todos los parámetros involucrados, se clasificaran en, factores de diseño que, son los que se seleccionan realmente para variarlos y estudiarlos en el experimento. Los factores constantes son variables que para fines del experimento en curso no son de interés, por lo que se mantendrán fijos. Por último, los factores perturbadores pueden tener efectos considerables a tomarse en cuenta, a pesar de que no haya interés en ellos en el contexto del experimento en curso, suelen clasificarse en controlables y no controlables.

Selección de la variable de respuesta: Para la selección de la variable de respuesta se deberá tener la certeza de que esta variable proporciona información útil acerca del proceso bajo estudio. En la mayoría de los casos, el promedio y/o la desviación estándar de las características medidas proporciona información útil para la determinación de la variable de respuesta.

Elección del diseño experimental: Establecidos los factores y niveles con los que se experimenta, es necesario seleccionar las condiciones en las que se deben realizar los experimentos: cantidad de experimentos por realizar, condiciones experimentales para cada experimento y orden en que éstos deben ser realizados. En general, los diseños factoriales son los más eficientes para estudiar el efecto producido por dos o más factores sobre una función respuesta, considerando esto, la realización de este trabajo se llevará a cabo con un diseño factorial completo, que consistirá en realizar un experimento para cada una de las posibles combinaciones entre los niveles de cada factor primario.

Realización de los Experimentos: En este punto se procede a la realización del experimento y a la recogida de los datos. Los experimentos se deben realizar en orden aleatorio para evitar extraer conclusiones erróneas, por la presencia de algún factor no considerado, teniendo en cuenta que, cualquier mínimo error afecta directamente la apreciación y veracidad del método.

Análisis estadístico de los datos: Deberán usarse métodos estadísticos para analizar los datos a fin que los resultados y las conclusiones sean objetivos y no apreciativos. Existen varios paquetes de software excelentes diseñados para auxiliar en el análisis de datos. Con frecuencia se encuentra que los métodos gráficos simples desempeñan un papel importante en el análisis e interpretación de datos. Los métodos estadísticos no pueden demostrar que un factor posee un efecto particular, solo proporcionan pautas generales en cuanto a la confiabilidad y validez de los resultados. En esta fase se deben realizar las actividades necesarias de la Tabla N° 1 y registrar las decisiones tomadas.

Tabla N° 1: Actividades y herramientas para el análisis de resultados.

Actividades	Herramientas
Calcular efecto de los factores	Análisis de Regresión
Determinar factores significativos	ANCOVA
Interpretar resultados	ANOVA
Construir modelo de predicción	Gráficos de contorno
Optimizar respuestas	Gráficos de Probabilidad Normal
Evaluar necesidad de nuevos experimentos	Gráficos de Pareto

Antes de comenzar con el análisis formal, se deben observar los datos y detectar si aparece algo inusual. Se recomienda analizar el experimento que dio mejores resultados ya que puede servir de guía para el resto del análisis, luego se comienza el análisis con el cálculo de los efectos que permita el diseño empleado en a experimentación.

El cálculo de los efectos principales se estima como el promedio de la respuesta de los experimentos en su nivel (+), menos el promedio de la respuesta de los experimentos con el nivel (-), de acuerdo con la siguiente formula,

$$Efecto A = \frac{\Sigma Respuestas con A=(+) - \Sigma Respuestas con A=(-)}{Número de experimentos/2} \quad (\text{Ecuación 1})$$

El efecto de un factor expresa la variación de la respuesta causado por el cambio únicamente de un factor desde su nivel bajo (-) hasta el alto (+). Si el signo del efecto es positivo, implica que el cambio del nivel bajo al alto produce un incremento en la respuesta.

El cálculo de los efectos de las interacciones es similar, ya que por ejemplo para calcular el efecto de una interacción entre dos factores, se suman los valores en que ambos factores tienen el mismo signo y se restan cuando difieren el signo, dividido sobre la mitad de experimentos realizados. El efecto de la interacción muestra como el efecto de un factor depende del nivel en que se fija el otro. Una interacción positiva refuerza los efectos primarios si ambos efectos son negativos o positivos. Por el contrario, una interacción negativa refuerza los efectos primarios si ambos efectos no poseen el mismo signo.

Se recomienda además la presentación de Diagramas de Pareto de los efectos, en ellos se muestra la magnitud de todos los efectos que es posible calcular, y una línea indicativa, de cuales efectos son estadísticamente significativos. Una vez calculados todos los efectos posibles, se debe estudiar cuáles de ellos son estadísticamente significativos. Esto significa que se puede asegurar con una baja probabilidad de error, que un factor influye realmente en la respuesta.

El método tradicional para realizar esta tarea se llama Análisis de Varianza (ANOVA). Es un método estadístico preciso y formal, que consiste en asignar la varianza total a los factores para así poder realizar pruebas estadísticas (pruebas-t y pruebas-F) para saber, con un determinado nivel de confianza, los factores que influyen significativamente en la respuesta, las réplicas o la suposición de ciertas interacciones despreciables es lo que permite calcular el error. Se considera un efecto significativo, cuando el p-valor del factor es menor que 0,05 (se puede considerar hasta 0,10 para algunos casos) (Montgomery & Runger, 2004).

La técnica de análisis de la varianza se utilizará en los siguientes contrastes de hipótesis:

$$H_0 : \alpha_1 = \dots = \alpha_a \text{ (el factor A no influye)}$$

$$H_1 : \text{algún } \alpha_i \neq \dots \neq \alpha_a \text{ (el factor A influye)}$$

$$H_0 : \beta_1 = \dots = \beta_b \text{ (el factor B no influye)}$$

$$H_1 : \text{algún } \beta_i \neq \dots \neq \beta_b \text{ (el factor B influye)}$$

$H_0 : (\alpha\beta)_{11} = \dots = (\alpha\beta)_{ab}$ (no hay interacción)

$H_1 : \text{algún } (\alpha\beta)_{ij} \neq \dots \neq (\alpha\beta)_{ab}$ (hay interacción)

Para contrastar estas hipótesis, descomponemos la suma de cuadrados total en la siguiente suma de cuadrados:

$$SCT = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - \bar{y} \dots)^2 = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}^2 - N \cdot \bar{y}^2 \dots =$$

$$SCT = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}^2 - \frac{1}{abn} \cdot y^2 \dots \quad \text{Ecuación 2)}$$

Donde $N = abn$ y

$$SCA = bn \sum_{i=1}^a (\bar{y}_{i\dots} - \bar{y})^2 = bn \sum_{i=1}^a \bar{y}_{i\dots}^2 - N \cdot \bar{y}^2$$

$$SCA = \frac{1}{bn} \sum_{i=1}^a y_{i\dots}^2 - \frac{1}{abn} y^2 \dots \quad \text{(Ecuación 3)}$$

“Suma de cuadrados explicada debido al factor A”

$$SCB = an \sum_{j=1}^b (\bar{y}_{j\dots} - \bar{y})^2 = an \sum_{j=1}^b \bar{y}_{j\dots}^2 - N \cdot \bar{y}^2$$

$$SCB = \frac{1}{an} \sum_{j=1}^b y_{j\dots}^2 - \frac{1}{abn} y^2 \dots$$

“Suma de cuadrados explicada debido al factor B”

$$SC_{AB} = n \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \bar{y}_{ij.}^2 - N \cdot \bar{y}^2 - SC_A - SC_B$$

$$SC_{AB} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{ij.}^2 - \frac{1}{bn} \sum_{i=1}^a y_{i\dots}^2 - \frac{1}{an} \sum_{j=1}^b y_{.j.}^2 + \frac{1}{abn} y^2 \dots \quad \text{(Ecuación 4)}$$

“Suma de cuadrados explicada debido a la interacción”

$$SCE = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - \bar{y}_{ij.})^2 = ab(n-1)\sigma^2 \quad \text{(Ecuación 5)}$$

“Suma de cuadrados residual”

La tabla de análisis de la varianza se presenta a continuación

Tabla N° 2: Análisis de Varianza (ANOVA)

F. V.	S. C.	G. L.	M. C.	F
Factor A	SC_A	$a - 1$	$MC_A = SC_A / a - 1$	$F_A = MC_A / MC_E$
Factor B	SC_B	$b - 1$	$MC_B = SC_B / b - 1$	$F_B = MC_B / MC_E$
Interacción	SC_{AB}	$(a - 1)(b - 1)$	$MC_{AB} = SC_{AB} / (a-1)(b-1)$	$F_{AB} = MC_{AB} / MC_E$
Error	SCE	$ab(n - 1)$	$MC_E = SCE / ab(n-1)$	-
Total	SCT	$abn - 1$	-	-

Entonces:

1. Rechazamos $H_0 : \alpha_1 = \dots = \alpha_a$ al nivel α cuando

$$F_A > F_{a-1, ab(n-1); \alpha}$$

2. Rechazamos $H_0 : \beta_1 = \dots = \beta_b$ al nivel α cuando

$$F_B > F_{b-1, ab(n-1); \alpha}$$

3. Rechazamos $H_0 : (\alpha\beta)_{11} = \dots = (\alpha\beta)_{ab}$ al nivel α cuando

$$F_{AB} > F_{(a-1)(b-1), ab(n-1); \alpha}$$

Como referencia de la aplicabilidad del diseño de experimentos y análisis estadístico en la determinación o identificación de la importancia de variables involucradas en la síntesis de zeolitas, se considera el Trabajo de Investigación realizado por Cichocki, Koscielniak, Michalik, & Bus (1997) acerca de la síntesis de zeolita de tipo T, en el que, con el objetivo de ahorrar tiempo y recursos económicos, decidieron aplicar diseño experimental desarrollando un factorial simple de dos factores y un factorial simple de tres factores.

Las variables involucradas se definieron a partir de resultados obtenidos en trabajos previos; en primer lugar, se tomaron como factores de diseño aquellos parámetros que al ser variados representaban algún cambio notable en la zeolita sintetizada, entre estos: relación SiO_2/Al_2O_3 , alcalinidad relativa (relación OH/SiO_2),

concentración de iones hidróxidos [OH] y la temperatura de cristalización, posterior a esto se realizaron las síntesis de acuerdo al plan experimental y se evaluaron los efectos de las variables de respuesta, contenido de zeolita T en el producto, rendimiento de la síntesis, relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el producto, fracción de iones de Na en el producto, fracción de iones K en el producto y solubilidad del productos.

Finalmente se determinó que el parámetro que mostró mayor influencia en la propiedades examinadas fue la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, por lo que, el cumplimiento de los objetivos de esta investigación permite concluir no solo que, el diseño de experimentos es de gran aporte y confiabilidad en la determinación de variables influyentes en experiencias de síntesis, sino que también las relaciones de partidas en la síntesis de zeolita juegan un papel fundamental en el sólido que se desea obtener.

Adicionalmente, se considera el trabajo realizado por Karami y Rohani (2009) en el que se realiza un diseño factorial a dos niveles para la síntesis de zeolita Y pura con el objetivo de estudiar la influencia de 4 variables distintas teniendo como variable de respuesta la pureza de zeolita.

Para este último, se consideró la agitación, el tiempo de cristalización, la alcalinidad y el envejecimiento como factores de diseño; luego de desarrollar las síntesis y caracterizar los sólidos obtenidos, se realiza un análisis de varianza considerando los efectos de cada factor, teniendo que el envejecimiento es el factor más influyente en la pureza del sólido obtenido.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo, se presenta la metodología utilizada para alcanzar los objetivos propuestos.

En función al principal objetivo de este trabajo, el cual consiste en la determinación de las variables de mayor influencia sobre la síntesis de zeolita A, se consideró un estudio estadístico basado en un diseño experimental del tipo factorial, para el que, en primer lugar, se hizo necesario conocer las variables involucradas en el proceso estudiado, así como la delimitación o variabilidad de las mismas.

Considerando el procedimiento implicado en la realización de un diseño experimental, se procedió de la siguiente manera:

III.1 SELECCIÓN Y EVALUACIÓN DE VARIABLES

Para la selección de las variables a ser consideradas, se realizó el estudio detallado de trabajos de investigación previos, de los que se extrajeron todas las variables involucradas en las síntesis con la finalidad de establecer criterios de selección, basados en los resultados obtenidos frente a la variación de dichos factores, se realizó una matriz de selección y se discutió con un grupo de investigadores con experiencia en el tema. Una vez conocidas las condiciones y variaciones implicadas en el procedimiento de obtención del sólido se procedió a categorizar las variables para conocer los factores implicados en la realización del diseño experimental planteado, como lo son: factores de diseño, factores constantes, factores perturbadores y factores de respuesta.

Ya conocidos los factores y enfocados en los factores de diseño específicamente, se procedió a determinar los intervalos de variación, ya que el estudio consistió en evaluar cada factor en condiciones diferentes (niveles del factor), por lo que se tomaron dos niveles, a cada nivel del factor se le denominó positivo (+) para el valor máximo y negativo (-) para el valor mínimo de cada variable. Para la determinación de estos intervalos, se abarcaron la mayor cantidad de experiencias con

resultados deseados posible, además de esto, continuando con la dinámica de selección de las variables, se consideraron las reuniones de debate con grupos de investigación relacionados con el tema, teniendo entonces criterios determinantes para la realización de este Trabajo Especial de Grado.

Una vez definidos los factores de diseño y sus respectivos niveles, se utilizó el software Minitab para la realización de la matriz de diseño implicada en la realización del diseño experimental completo, la cual indicó todas las combinaciones posibles de los niveles de cada variable.

III.2 REALIZACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS

Basados en la matriz de diseño, se procedió a la realización de los experimentos de síntesis de zeolita A, enfocados en la utilización de materia prima nacional. El siguiente esquema muestra el procedimiento de síntesis de zeolitas de forma general.

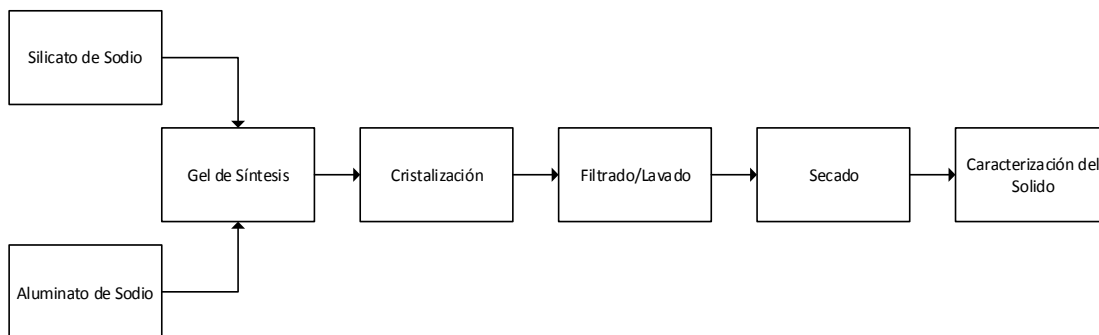


Figura N° 4: Esquema de síntesis de zeolita

A partir del esquema de síntesis planteado en la figura N° 4 se desarrollaron los experimentos necesarios para cumplir con la matriz de experiencias que se generó, considerando lo presentado a continuación.

Elementos de partida: En las tablas N° 3 y N° 4, se exponen las características de los reactivos involucrados en la síntesis de zeolita A, así como los materiales e instrumentos utilizados.

Tabla N° 3: Reactivos necesarios para la síntesis de zeolita A

	Silicato de Sodio	Alúmina Trihidratada	Soda Cáustica	Agua Filtrada
Densidad (g/ml)	1,39	2,4	1,49	1
Composición	33,5%p SiO ₂ ; 14,9%p Na ₂ O; 53,7%p H ₂ O	55% en peso Al ₂ O ₃	49 – 51 % peso	100%
Estado físico	Líquido	Sólido	Líquido	Líquido

Tabla N° 4: Materiales necesarios para la síntesis de zeolita A.

Materiales e instrumentos	
- Kitazato y embudos de Buchner.	- Vidrio de reloj.
- Envases de polipropileno con tapa.	- Agitador magnético.
- Papel de Filtro.	- Plancha de calentamiento.
- Papel de pH	-Cilindro graduado.
- Pinzas.	-Pipeta.
- Guantes.	-Piseta
- Agitador de vidrio.	-Estufa
- Beakers.	
- Mortero con mazo.	

Formación del aluminato de sodio: Se obtiene mezclando cierta cantidad de alúmina trihidratada con soda cáustica, cumpliendo una relación alúmina trihidrata/soda cáustica igual a 0,5656; ya que ésta garantiza la dilución de la alúmina en una cantidad mínima de soda. La mezcla se clienta a 90°C (De Sousa & Flores, 2015).

Formación del gel de síntesis: Para la formación del gel de síntesis, se mezclan las soluciones de silicato de sodio y aluminato de sodio. Esta mezcla se realiza respetando las siguientes relaciones determinantes del sólido deseado:

$$\text{Relación 1: } \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$\text{Relación 2: } \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$$

$$\text{Relación 3: } \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$$

Se parte de la cantidad de silicato de sodio a utilizar como base, en función a la composición de éste se calcula la cantidad de aluminato de sodio con la relación 1, luego con la relación 2, fijada en la matriz de diseño, se obtiene la cantidad de soda

necesaria cumpliendo esta relación y finalmente se determina la cantidad de agua a agregar con la relación 3.

La cantidad de agua se divide en dos, agregando una parte en la solución de aluminato de sodio y la otra en la solución de silicato de sodio; mientras que la soda cáustica se agrega a la solución de aluminato.

La mezcla de silicato de sodio con agua se agita en la plancha de agitación mientras se le agrega la solución de aluminato ya formada; se le añade lentamente y controlando la agitación evitando la formación del vórtice.

Pasada una hora de agitación, se lleva la mezcla a la estufa a una temperatura y por el tiempo de cristalización fijado en la matriz de diseño para cada una de las experiencias.

Posterior a la cristalización, se deja enfriar la mezcla para ser filtrada haciendo lavados continuos con agua filtrada hasta que el pH de la solución alcance un valor alrededor de 8. La mezcla filtrada debe ser secada en la estufa por 24 horas; posteriormente es pulverizada e identificada para ser caracterizada.

El cálculo tipo de la experiencia de síntesis se muestra en el apartado 1 del Anexo.

Caracterización del sólido: para conocer el comportamiento de las variables de respuesta se realizaron los siguientes estudios:

Difracción de rayos X: Cada sólido presenta un difractograma de rayos X (DRX) característico, para efectos del presente Trabajo Especial de Grado, se utilizó esta técnica comparando los difractogramas obtenidos con el de la Zeolita A de referencia, pudiendo identificar el tipo de sólido obtenido, adicional a eso, del mismo se pudo conocer de manera cuantitativa la pureza y/o cristalinidad del sólido obtenido, aplicando la ecuación:

$$\%C_r = \left[\frac{\text{Intensidad de las líneas de DRX de la muestra}}{\text{Intensidad del patrón de la zeolita de referencia}} \right] * 100 \quad (\text{Ecuación 6})$$

Dónde:

% C_r: Porcentaje de cristalinidad (adim).

El cálculo desarrollado con la ecuación mostrada, se plantea para una muestra en el apartado 2 de los Anexos.

Capacidad de adsorción (San Cristobal, Castelló, Martín Luengo, & Vizcayno, 2009): Para determinar la capacidad de adsorción de agua se toma 1 gramo de muestra (peso 1), y se calienta en una mufla a 300°C por dos horas y se deja enfriar en un desecador para volver a ser pesada (peso 2).

Seguidamente se somete la muestra a una hidratación a 1 atmósfera y 35% de humedad relativa (obtenida en un recipiente que contiene una solución saturada de NaCl) por 24 horas; transcurrido este tiempo, se pesa la muestra (peso 3) y se determina la capacidad de adsorción de la muestra hidratada (Ca_h) calculada mediante la ecuación $Ca_h = \frac{(c-b)}{b} \times 100\%$ en donde “c” representa el peso 3 (g). De igual manera, se muestra el desarrollo del cálculo en el apartado 3 de los Anexos.

III.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

Para el estudio de los resultados obtenidos, se utilizaron métodos estadísticos, usando como herramienta el software Minitab. Se hicieron pruebas de hipótesis, conociendo los efectos de los factores de diseño y los efectos de la interacción entre estos sobre la variable de respuesta, teniendo el diagrama de Pareto como método gráfico de validación de las hipótesis y el estudio de varianza como método más robusto para la comprobación de las mismas; implicando entonces, en ambos estudios las pruebas de T y F a cierto nivel de confianza.

III.4 DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES

Una vez realizado el análisis estadístico de los resultados, se seleccionaron las variables más influyentes en la metodología de síntesis de zeolita del tipo A, considerando que el propósito del presente Trabajo Especial de Grado esta direccionado a la producción de estos tamices para la deshidratación del gas natural.

CAPÍTULO IV

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se exponen los resultados obtenidos a partir de la metodología expuesta en el capítulo anterior, cumpliendo entonces con cada uno de los objetivos propuestos.

IV.1 SELECCIÓN DE VARIABLES Y CRITERIOS DE EVALUACIÓN

De la revisión detallada de los trabajos anteriores, se realizó una matriz de selección (mostrada en el apartado 4 de los Anexos), en la cual se ilustran todas las experiencias realizadas, detallando variables como:

- Relación $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
- Relación $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$
- Relación $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$
- Uso de Potasio
- Tiempo de Cristalización
- Temperatura de Cristalización
- Naturaleza de reactivos
- Agitación
- Orden de agregado
- Sólido Obtenido

Una vez identificadas las tendencias del sólido resultante de las síntesis, frente a las modificaciones de las variables de partida, y poniendo éstas en discusión con el grupo de expertos en el tema, se formaron criterios de selección basados en la bibliografía, estos dieron paso a la definición de los factores de diseño, factores constantes, factores perturbadores y factores de respuesta; descritos a continuación:

- **Factores de diseño:**

Tiempo de cristalización: De la realización de trabajos previos se puede inferir que esta variable tiene su influencia en el tipo de sólido que se obtiene y, que se ha obtenido zeolita A en un intervalo amplio de tiempo, por lo que se seleccionó como factor de diseño con la intención de conocer o cuantificar esta influencia en la síntesis de zeolita A.

Temperatura de cristalización: La selección de esta variable como factor de diseño se hizo considerando que en el Trabajo Especial de Grado de Contreras

y Rondón (2014), fue posible disminuir la temperatura citada en las bibliografías, por lo que con el diseño experimental se verifica la influencia que este cambio pueda tener en los sólidos de zeolita A.

Relación molar de la mezcla de partida H_2O/Na_2O : Esta relación fue seleccionada, ya que, según los cálculos de costos de producción de zeolita a nivel industrial, reportados en el trabajo de Arias y colaboradores (2014), son considerablemente elevados debido al consumo de agua involucrado en la producción, haciendo de este recurso una materia crítica, la cual se puede estudiar mediante la relación H_2O/Na_2O , permitiendo entonces plantear la posibilidad de reducir su uso sin que las propiedades de la zeolita de interés se vean afectadas.

Relación molar de la mezcla de partida Na_2O/SiO_2 : Consecuente con la selección de la relación H_2O/Na_2O como factor de diseño, se decidió involucrar la relación Na_2O/SiO_2 , ya que según los resultados obtenidos en los trabajos previos, estas dos relaciones comúnmente se ven relacionadas creando algún tipo de dependencia entre sí, por lo que se considera de gran aporte conocer su efecto sobre la síntesis de forma individual.

- **Factores constantes:**

Agua filtrada: Para la determinación de este factor como constante, se realizaron tres experiencias de síntesis previas utilizando agua filtrada con la intención de descartar esta variable como factor de diseño en vista del gasto que esto podría implicar en la producción industrial del sólido, de las experiencias se obtuvo que es posible obtener zeolita A con este tipo de agua, decidiéndose así su uso a lo largo de todas las experiencias a realizar, debido a que en todas las experiencias anteriores se utilizó agua destilada en todas las etapas de la síntesis..

Agitación: En función a los resultados reportados en el Trabajo Especial de Grado de Contreras y Rondón (2014), la agitación favorece la síntesis aumentando la velocidad de cristalización, más sin embargo, la síntesis se puede realizar sin ésta durante la cristalización, además que, para las síntesis

realizadas a escala de laboratorio no se cuenta con los equipos o el sistema necesario para implementar la agitación en esta etapa por lo que se decidió considerarla como un factor constante y sólo se implementó en la etapa de formación del gel de síntesis.

Relación molar de la mezcla de partida $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: Se consideró esta relación como factor constante debido a que para efectos del presente Trabajo Especial de Grado, enfocado en la síntesis de la zeolita del tipo A, se tiene que es posible obtenerla para una relación fija, ya que esta zeolita es caracterizada, entre otras cosas, por tener una relación $\text{Si}/\text{Al}=1$, por lo que esta es fijada en dos unidades, basados en las relaciones estequiométricas.

- **Factores perturbadores:** Caracterizados por ser aquellos que no pueden ser controlados durante el proceso, teniendo entonces:

Técnica de realización de los experimentos: Considerando que las experiencias de síntesis fueron realizadas por dos personas, pudiendo variar las apreciaciones y técnicas de manipulación de las variables.

Presión de cristalización: Se define como factor perturbador ya que para efectos de la realización de las experiencias a nivel de laboratorio, no se conoce la presión generada por el sistema de reacción durante la etapa de cristalización, pudiendo variar en función a la temperatura empleada.

- **Factores de respuesta:** En función a la información generada de la caracterización de los sólidos obtenidos, se consideran los siguientes factores de respuesta:

Porcentaje de adsorción: Siendo este factor determinante considerando que, las zeolitas sintetizadas están destinadas a su uso como adsorbente en el procesamiento del gas natural, principalmente como deshidratantes del mismo.

Porcentaje de cristalinidad: Permitiendo conocer la formación de la fase cristalina de la zeolita de interés en el sólido obtenido

Porcentaje de pureza: Aportando información valiosa referente a la pureza o cantidad zeolita de interés, en este caso zeolita A, en el sólido obtenido.

IV.2 DETERMINACIÓN DE LOS INTERVALOS DE OPERACIÓN DE LOS FACTORES DE DISEÑO

Una vez definidos los factores involucrados en el diseño de experimentos, de la matriz de selección y las reuniones de expertos, considerando aquellas experiencias en las que se obtuvo zeolita A en trabajos previos, se logró establecer los intervalos de variación de los factores de diseño, mostrados en la tabla N°5.

Tabla N° 5: Niveles de operación de los factores de diseño

Factor de Diseño	Nivel bajo (-)	Nivel alto (+)
Tiempo de Cristalización	2 h	24 h
Temperatura de Cristalización	80 °C	100 °C
Relación molar de la mezcla de partida H ₂ O/Na ₂ O	20	40
Relación molar Na ₂ O/SiO ₂	1,65	3

IV.3 REALIZACIÓN DE LAS EXPERIENCIA DE SÍNTESIS

El diseño de experimentos del tipo factorial completo, se caracteriza por considerar en su totalidad todas las combinaciones posibles entre los niveles de los factores de diseño seleccionados, usando el software Minitab, se generó una matriz de diseño, resultado un total de 2^k experiencias, (con k=4 factores de diseño), siendo entonces, 16 experiencias de síntesis. La tabla N° 6, muestra la matriz de diseño en donde se evidencian las configuraciones seguidas para las síntesis.

Tabla N° 6: Matriz de diseño

Experiencias	Parámetros en unidades codificadas				Parámetros en unidades reales			
	T	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O	tc	T	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O	tc
A-01	-1	-1	-1	-1	80	1,65	20	2
A-02	1	-1	-1	-1	100	1,65	20	2
A-03	-1	1	-1	-1	80	3	20	2
A-04	1	1	-1	-1	100	3	20	2
A-05	-1	-1	1	-1	80	1,65	40	2
A-06	1	-1	1	-1	100	1,65	40	2
A-07	-1	1	1	-1	80	3	40	2
A-08	1	1	1	-1	100	3	40	2
A-09	-1	-1	-1	1	80	1,65	20	24
A-10	1	-1	-1	1	100	1,65	20	24
A-11	-1	1	-1	1	80	3	20	24

Continuación Tabla N° 6: Matriz de diseño

A-12	1	1	-1	1	100	3	20	24
A-13	-1	-1	1	1	80	1,65	40	24
A-14	1	-1	1	1	100	1,65	40	24
A-15	-1	1	1	1	80	3	40	24
A-16	1	1	1	1	100	3	40	24

Para efectos del estudio estadístico requerido, se realizaron tres bloques de síntesis, es decir, tres réplicas de las experiencias generadas en la matriz de diseño, estas se realizaron siguiendo con la metodología planteada en el marco metodológico.

IV.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS

Siguiendo con el orden de experiencias de síntesis planteada en la tabla N° 6, se presentan en las figuras siguientes los difractogramas de rayos X obtenidos de los sólidos sintetizados para un bloque de síntesis.

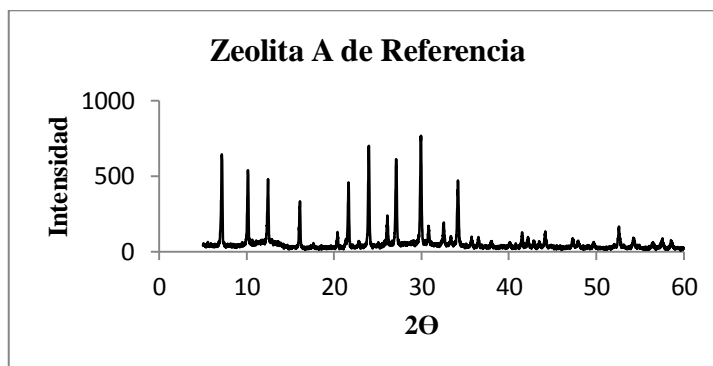


Figura N°5 : Patrón de DRX de la zeolita A de referencia.

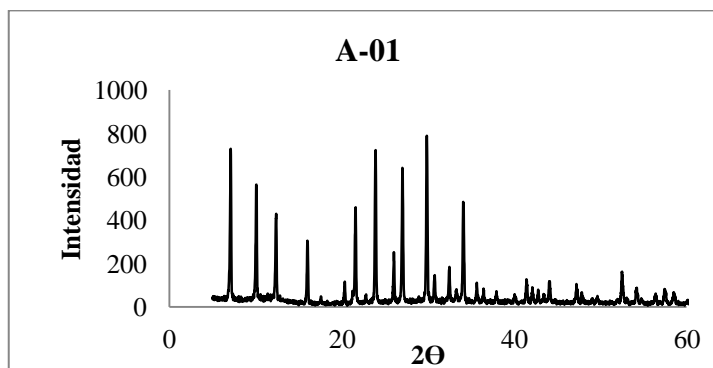


Figura N° 6: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-01 (Pico característico de Zeolita A pura).

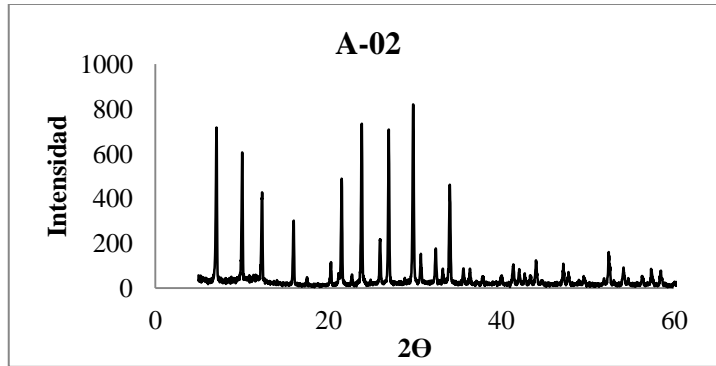


Figura N° 7: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-02 (Picos característico de Zeolita A pura).

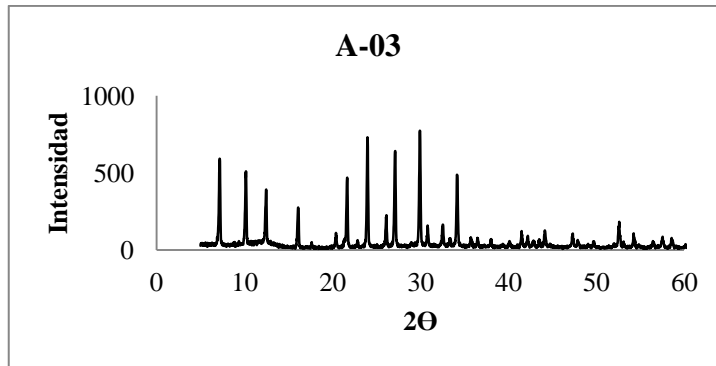


Figura N° 8: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-03 (Picos característico de Zeolita A pura).

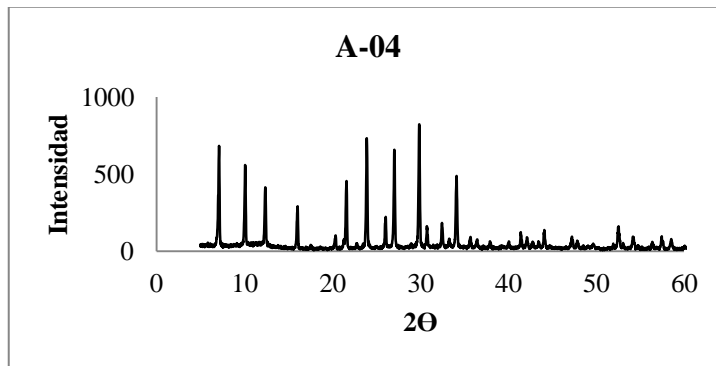


Figura N°9: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-04 (Picos característico de Zeolita A pura).

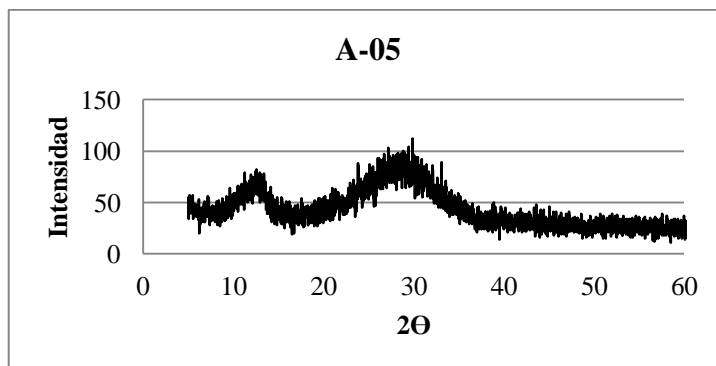


Figura N° 10: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-05 (No hay picos característicos de Zeolita A, sólido amorfo)

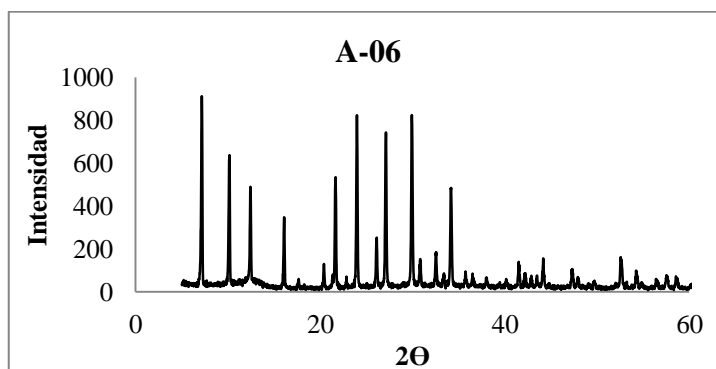


Figura N° 11: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-06 (Picos característico de Zeolita A).

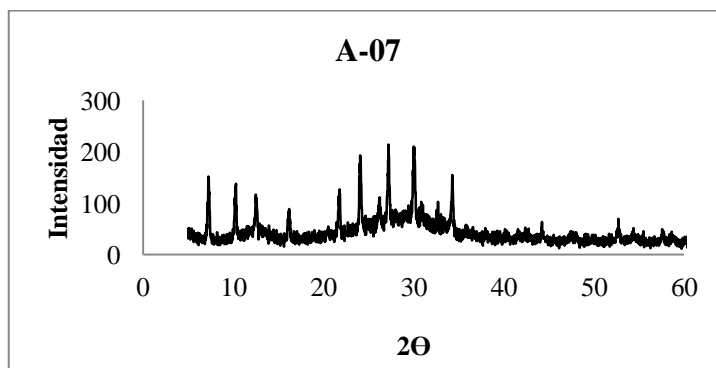


Figura N° 12: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-07 (Mezcla de picos característico de Zeolita A y sólido amorfo).

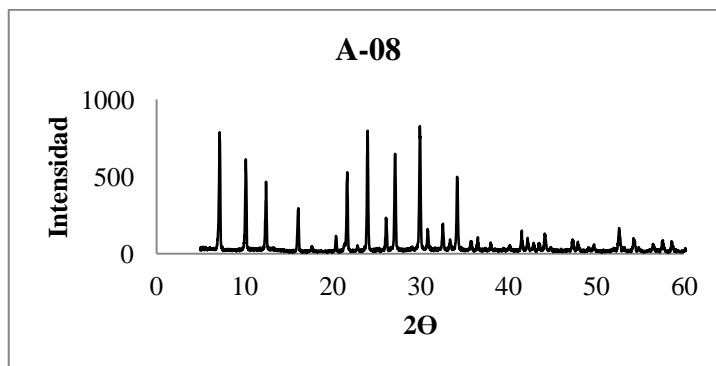


Figura N°13: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-08 (Picos característico de Zeolita A).

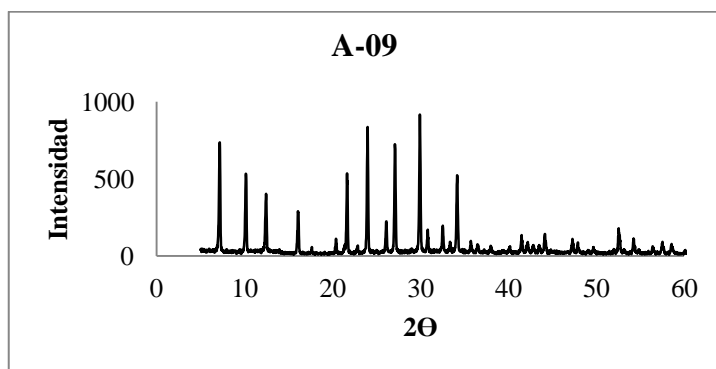


Figura N°14: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-09 (Picos característico de Zeolita A).

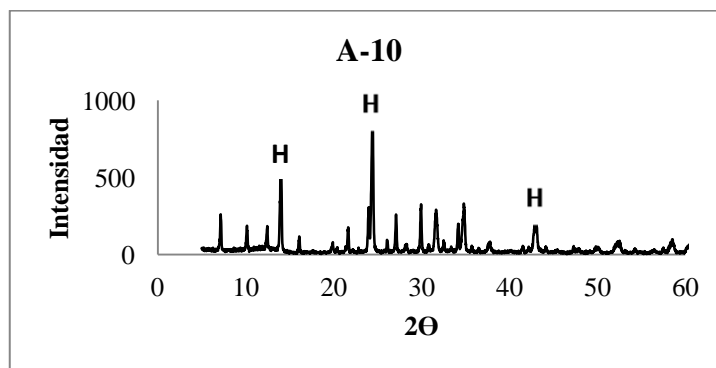


Figura N°15: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-10 (Picos característico de Zeolita A y Zeolita Hidroxisodalita).

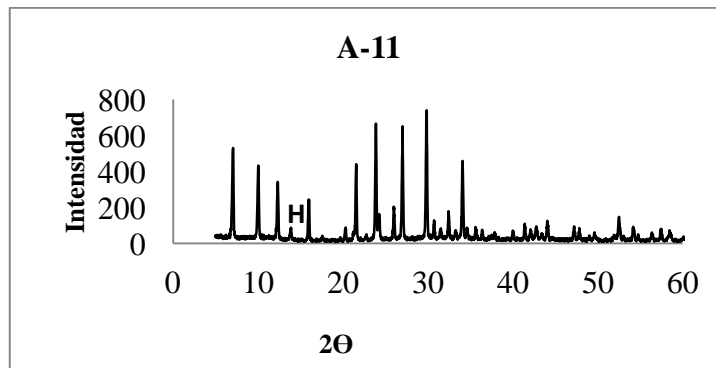


Figura N°16: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-11 (Picos característico de Zeolita A y Zeolita Hidroxisodalita).

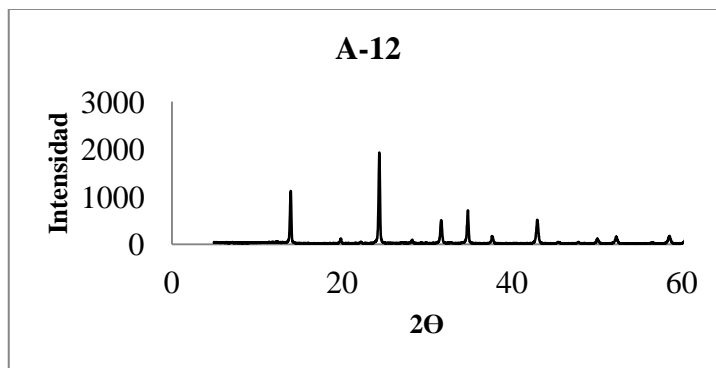


Figura N°17: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-12 (Característico de Zeolita Hidroxisodalita).

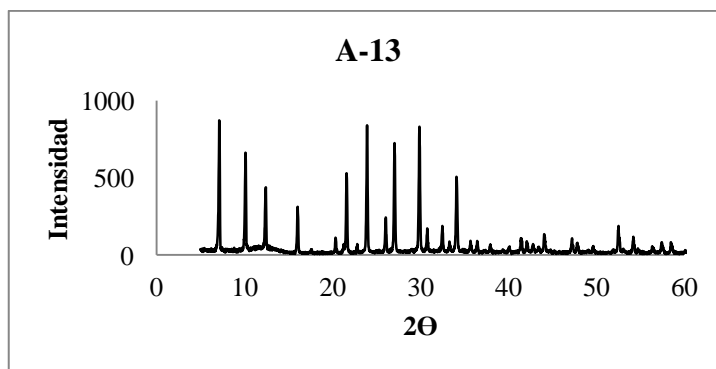


Figura N°18: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-13 (Característico de Zeolita A).

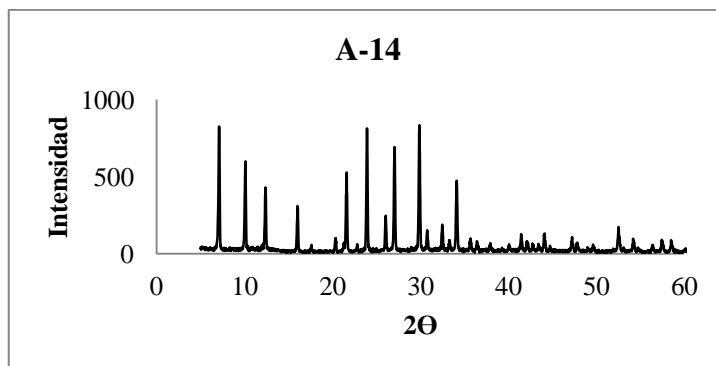


Figura N°19: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-14 (Característico de Zeolita A).

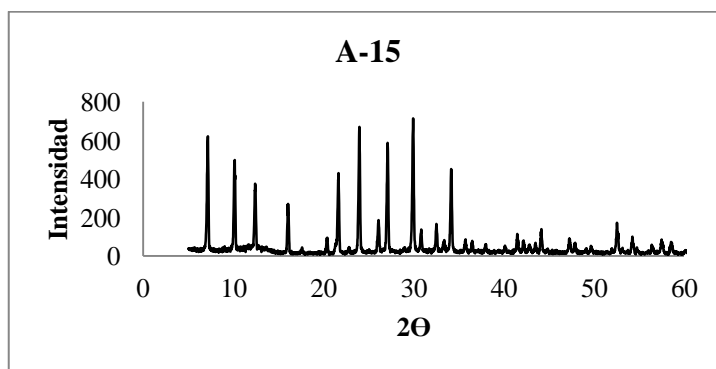


Figura N°20: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-15 (Característico de Zeolita A).

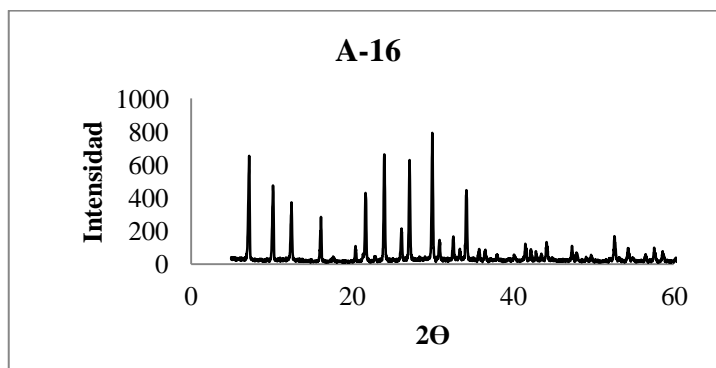


Figura N°21: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia A-16 (Característico de Zeolita A).

En la figura mostradas, se aprecian los DRX para el primer bloque de síntesis, en el que, a excepción de los DRX de las experiencias A-05, A-07, A-10, A-11 y A-12, se obtuvo zeolita A pura, teniendo en las experiencias A-05 y A-07, figuras N°10 y N°12 respectivamente, presencia de sólido amorfo, pudiendo atribuirse a que la cantidad de agua usada en la mezcla de síntesis, relación $\frac{H_2O}{Na_2O} = 40$, es muy elevada para un tiempo de cristalización de 2 horas y temperatura de 80°C, ya que al aumentar ésta relación y disminuir la temperatura de cristalización, disminuye la velocidad de cristalización, por lo que se requiere de un tiempo más elevado, siendo 2 horas insuficientes para la formación de zeolita A pura, en el caso de la síntesis A-07 se puede observar fases cristalinas de zeolita A, pudiéndose atribuir a que en esta síntesis la relación $\frac{Na_2O}{SiO_2}$ es mayor que en la experiencia A-05, teniendo entonces que al aumentar esta última relación, aumenta la velocidad de cristalización coincidiendo con los reportado en la bibliografía (Giannetto, 1990).

En cuanto a las síntesis A-10, A-11 y A-12, figuras N°15, N°16 y N°17 respectivamente, se puede inferir el mismo efecto respecto a la manipulación de los factores pero con el resultado contrario, ya que en estos casos se tiene presencia de zeolita Hidroxisodalita, siendo esta la fase más estable de las zeolitas, ya que se trabajó con relación $\frac{H_2O}{Na_2O} = 40$, tiempo de cristalización de 24 horas y temperatura de 100°C y en el caso de A-11 de 80°C sin afectar el resultado, aumentando entonces la velocidad de cristalización, por lo que al dejar evolucionar el medio de síntesis durante 24 horas con estas condiciones, favoreció la aparición de fases cristalizadas más estables, teniendo en la experiencia A-10 fases cristalinas de zeolita A al trabajar con una relación $\frac{Na_2O}{SiO_2}$ menor que en la síntesis A-12, nuevamente coincidiendo con lo descrito respecto a esta relación.

Por otro lado, en cuanto a los resultados obtenidos de porcentaje de adsorción y cristalinidad de las zeolitas, estos se muestran en la tabla N° 7, evidenciando el

promedio de los resultados obtenidos en los tres bloques de experiencias. Los resultados obtenidos en cada bloque son mostrados en el apartado 5 de los Anexos.

Tabla N° 7: % de Adsorción y cristalinidad de los sólidos obtenidos.

Experiencias	Sólido Obtenido	% de Adsorción	% de Cristalinidad
A-01	Zeolita A	20	86
A-02	Zeolita A	20	82
A-03	Zeolita A	21	86
A-04	Zeolita A	21	88
A-05	Amorfo	6	-
A-06	Zeolita A	22	96
A-07	Zeolita A + Amorfo	6	26
A-08	Zeolita A	22	82
A-09	Zeolita A	21	95
A-10	Zeolita A + Hidroxisodalita	7	28
A-11	Zeolita A + Hidroxisodalita	19	82
A-12	Hidroxisodalita	2	100
A-13	Zeolita A	21	99
A-14	Zeolita A	22	93
A-15	Zeolita A	22	88
A-16	Zeolita A	22	92

De la tabla N° 7 se puede decir que el promedio de los porcentajes de adsorción de los sólidos obtenidos, se encuentra alrededor de 20% y en cuanto a la cristalinidad, alrededor de 90%, teniendo para los sólidos resultantes como amorfos y zeolita Hidroxisodalita, bajos porcentajes de adsorción. De estos resultados se puede inferir que la variación de la relación $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$, en el intervalo estudiado, no presenta mayor influencia en la síntesis de la zeolita A, ya que, cuando se realizan variación en esta relación, no se ve mayor alteración sobre la variable de respuesta, mientras que al variar el resto de los factores de diseño se aprecia físicamente el cambio en la respuesta.

De forma general, se puede decir que las síntesis realizadas son reproducibles por generar como resultados sólidos con las mismas características.

Con el objetivo de comprobar la interpretación física de los resultados y poder concluir con certeza la influencia de los factores de diseño en la síntesis de zeolita A, se realiza el análisis estadístico de los resultados que se muestra en los apartados 5,6,7,8,9,10 de los Anexos.

IV.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

Para la realización del análisis estadístico de los resultados, se parte de una prueba de hipótesis en la que, con los tres bloques de experiencias, se proponen como hipótesis nula, la igualdad de los efectos de las variables a sus diferentes niveles y la igualdad de los efectos de las interacciones entre las variables para cada factor de respuesta; teniendo entonces 15 hipótesis nulas (H_0):

- 1) $H_{0(1)} : \alpha_{(-1)} = \alpha_{(+1)}$
- 2) $H_{0(2)} : \beta_{(-1)} = \beta_{(+1)}$
- 3) $H_{0(3)} : \lambda_{(-1)} = \lambda_{(+1)}$
- 4) $H_{0(4)} : \gamma_{(-1)} = \gamma_{(+1)}$
- 5) $H_{0(5)} : \alpha_{(-1)}\beta_{(-1)} = \alpha_{(-1)}\beta_{(+1)} = \alpha_{(+1)}\beta_{(-1)} = \alpha_{(+1)}\beta_{(+1)}$
- 6) $H_{0(6)} : \alpha_{(-1)}\lambda_{(-1)} = \alpha_{(-1)}\lambda_{(+1)} = \alpha_{(+1)}\lambda_{(-1)} = \alpha_{(+1)}\lambda_{(+1)}$
- 7) $H_{0(7)} : \alpha_{(-1)}\gamma_{(-1)} = \alpha_{(-1)}\gamma_{(+1)} = \alpha_{(+1)}\gamma_{(-1)} = \alpha_{(+1)}\gamma_{(+1)}$
- 8) $H_{0(8)} : \beta_{(-1)}\lambda_{(-1)} = \beta_{(-1)}\lambda_{(+1)} = \beta_{(+1)}\lambda_{(-1)} = \beta_{(+1)}\lambda_{(+1)}$
- 9) $H_{0(9)} : \beta_{(-1)}\gamma_{(-1)} = \beta_{(-1)}\gamma_{(+1)} = \beta_{(+1)}\gamma_{(-1)} = \beta_{(+1)}\gamma_{(+1)}$
- 10) $H_{0(10)} : \lambda_{(-1)}\gamma_{(-1)} = \lambda_{(-1)}\gamma_{(+1)} = \lambda_{(+1)}\gamma_{(-1)} = \lambda_{(+1)}\gamma_{(+1)}$
- 11) $H_{0(11)} : \alpha_{(-1)}\beta_{(-1)}\lambda_{(-1)} = \alpha_{(-1)}\beta_{(+1)}\lambda_{(+1)} = \alpha_{(-1)}\beta_{(-1)}\lambda_{(+1)} = \alpha_{(-1)}\beta_{(+1)}\lambda_{(-1)} = \alpha_{(+1)}\beta_{(-1)}\lambda_{(-1)} = \alpha_{(+1)}\beta_{(+1)}\lambda_{(+1)} = \alpha_{(+1)}\beta_{(-1)}\lambda_{(+1)} = \alpha_{(+1)}\beta_{(+1)}\lambda_{(-1)}$
- 12) $H_{0(12)} : \alpha_{(-1)}\beta_{(-1)}\gamma_{(-1)} = \alpha_{(-1)}\beta_{(+1)}\gamma_{(+1)} = \alpha_{(-1)}\beta_{(-1)}\gamma_{(+1)} = \alpha_{(-1)}\beta_{(+1)}\gamma_{(-1)} = \alpha_{(+1)}\beta_{(-1)}\gamma_{(-1)} = \alpha_{(+1)}\beta_{(+1)}\gamma_{(+1)} = \alpha_{(+1)}\beta_{(-1)}\gamma_{(+1)} = \alpha_{(+1)}\beta_{(+1)}\gamma_{(-1)}$
- 13) $H_{0(13)} : \alpha_{(-1)}\lambda_{(-1)}\gamma_{(-1)} = \alpha_{(-1)}\lambda_{(+1)}\gamma_{(+1)} = \alpha_{(-1)}\lambda_{(-1)}\gamma_{(+1)} = \alpha_{(-1)}\lambda_{(+1)}\gamma_{(-1)} = \alpha_{(+1)}\lambda_{(-1)}\gamma_{(-1)} = \alpha_{(+1)}\lambda_{(+1)}\gamma_{(+1)} = \alpha_{(+1)}\lambda_{(-1)}\gamma_{(+1)} = \alpha_{(+1)}\lambda_{(+1)}\gamma_{(-1)}$

$$14) H_{0(14)} : \beta_{(-1)}\lambda_{(-1)}\gamma_{(-1)} = \beta_{(-1)}\lambda_{(+1)}\gamma_{(+1)} = \beta_{(-1)}\lambda_{(-1)}\gamma_{(+1)} = \beta_{(-1)}\lambda_{(+1)}\gamma_{(-1)} = \\ \beta_{(+1)}\lambda_{(-1)}\gamma_{(-1)} = \beta_{(+1)}\lambda_{(+1)}\gamma_{(+1)} = \beta_{(+1)}\lambda_{(-1)}\gamma_{(+1)} = \beta_{(+1)}\lambda_{(+1)}\gamma_{(-1)}$$

$$15) H_{0(15)} : \alpha_{(-1)}\beta_{(-1)}\lambda_{(-1)}\gamma_{(-1)} = \alpha_{(-1)}\beta_{(-1)}\lambda_{(-1)}\gamma_{(+1)} = \alpha_{(-1)}\beta_{(-1)}\lambda_{(+1)}\gamma_{(-1)} = \\ \alpha_{(-1)}\beta_{(-1)}\lambda_{(+1)}\gamma_{(+1)} = \alpha_{(-1)}\beta_{(+1)}\lambda_{(-1)}\gamma_{(-1)} = \alpha_{(-1)}\beta_{(+1)}\lambda_{(+1)}\gamma_{(-1)} = \alpha_{(-1)}\beta_{(+1)}\lambda_{(+1)}\gamma_{(+1)} = \\ \alpha_{(-1)}\beta_{(+1)}\lambda_{(-1)}\gamma_{(+1)} = \alpha_{(+1)}\beta_{(-1)}\lambda_{(-1)}\gamma_{(-1)} = \\ \alpha_{(+1)}\beta_{(-1)}\lambda_{(+1)}\gamma_{(+1)} = \alpha_{(+1)}\beta_{(-1)}\lambda_{(-1)}\gamma_{(+1)} = \alpha_{(+1)}\beta_{(+1)}\lambda_{(-1)}\gamma_{(-1)} = \\ \alpha_{(+1)}\beta_{(+1)}\lambda_{(+1)}\gamma_{(-1)} = \alpha_{(+1)}\beta_{(+1)}\lambda_{(+1)}\gamma_{(+1)} = \alpha_{(+1)}\beta_{(+1)}\lambda_{(-1)}\gamma_{(+1)} = \\ \alpha_{(+1)}\beta_{(-1)}\lambda_{(+1)}\gamma_{(+1)}$$

En donde las letras α , β , λ y γ , representan la influencia o efectos de los factores de diseño, temperatura de cristalización, relación $\frac{Na_2O}{SiO_2}$, relación $\frac{H_2O}{Na_2O}$ y tiempo de cristalización respectivamente.

Como hipótesis alternativa, se tiene, para las hipótesis $H_{0(1)}$, $H_{0(2)}$, $H_{0(3)}$ y $H_{0(4)}$, la diferencia de al menos una de las influencias correspondientes; y para el resto de las hipótesis la diferencia entre al menos dos de los efectos correspondientes. Dos de estas serían:

- 1) $H_{1(1)} : \alpha_{(-1)} \neq \alpha_{(+1)}$
- 2) $H_{1(5)} : \alpha_{(-1)}\beta_{(-1)} \neq \alpha_{(-1)}\beta_{(+1)} \neq \alpha_{(+1)}\beta_{(-1)} = \alpha_{(+1)}\beta_{(+1)}$

Asimismo, se plantea el resto de las hipótesis alternativas.

Ahora bien, en función a las hipótesis planteadas y de la determinación de la influencia de los factores de diseño e influencia de las interacciones entre estos, considerando la capacidad de adsorción como variable de respuesta; se realiza la prueba de Student, representada en la figura N° 22 por el diagrama de Pareto, gráfico arrojado por el software Minitab.

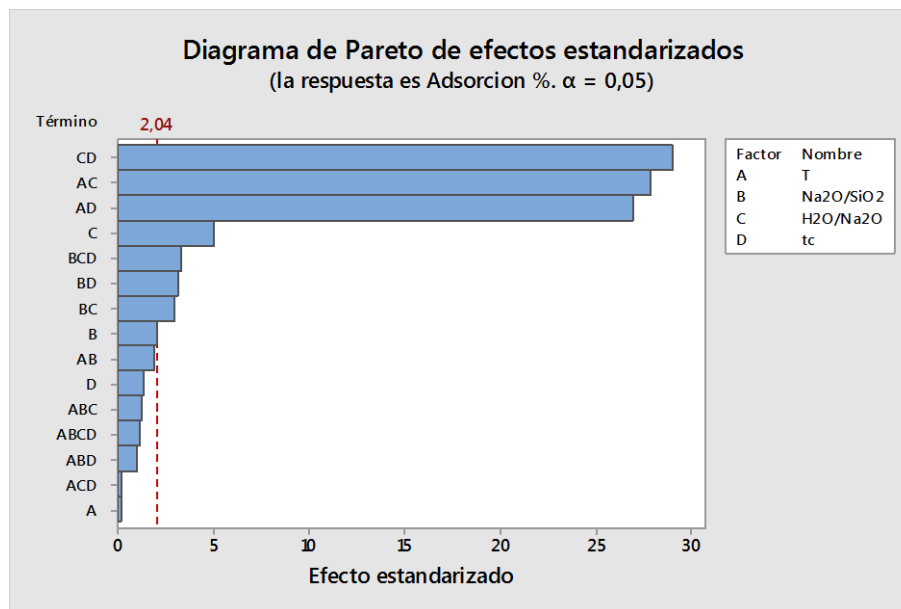


Figura N°22: Diagrama de Pareto con Adsorción como factor de respuesta.

El diagrama de Pareto no es más que una representación gráfica de la prueba de Student, este indica con cada una de las barras la T de Student calculada para cada uno de los efectos frente a una variable de respuesta, siendo la línea roja vertical la T tabulada en la distribución de Student como se muestra en el apartado 10 de los Anexos. Los valores de T calculados, mayores al percentil de la T de Student indican que la hipótesis nula es rechazada, por lo que el efecto de la variable o de la interacción, es estadísticamente significativa a un nivel del 5%, en la síntesis de zeolita A, en este caso teniendo como factor de respuesta la capacidad de adsorción.

Observando la figura N° 22, se tiene que la hipótesis nula 10 ($H_{0(10)}$), referente al efecto de la interacción entre la relación $\frac{H_2O}{Na_2O}$ y el tiempo de cristalización (CD), es rechazada ya que, la T calculada para esta interacción, es mayor a la T de la distribución, siendo esta última de aproximadamente 2,04; mientras que la T calculada es de 28,9. Adicionalmente se aprecia que esta interacción es la más significativa frente al resto de las variables e interacciones.

En cuanto al resto de los efectos, en el diagrama es apreciable que las hipótesis $H_{0(6)}$, $H_{0(7)}$, $H_{0(3)}$, $H_{0(14)}$, $H_{0(9)}$, $H_{0(8)}$ y $H_{0(2)}$, no pueden ser rechazadas a un

nivel de significación de 0,05, por lo que se puede decir que la influencia de las relaciones $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$ (B) y $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{NaO}_2}$ (C); y de las interacciones entre, la temperatura y la relación $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$ (AC), la temperatura y la relación $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{NaO}_2}$ (AD), las relaciones $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$ y $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{NaO}_2}$ (BC), la relación $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$ y el tiempo de cristalización (BD), y entre la relación $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$, la relación $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{NaO}_2}$ y el tiempo de cristalización; son significativas en el proceso de obtención de la zeolita del tipo A. Mientras que, las hipótesis $H_{0(1)}$, $H_{0(4)}$, $H_{0(5)}$, $H_{0(11)}$, $H_{0(12)}$, $H_{0(13)}$ y $H_{0(15)}$ son aceptadas ya que las T calculadas son menores a la T de la distribución siendo estos efectos insignificantes para la síntesis de zeolita A considerando la adsorción como variable de respuesta.

En este punto es importante resaltar el rechazo de la hipótesis $H_{0(2)}$, la cual hace referencia a la influencia de la relación $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$, que, según el análisis desde el punto de vista físico realizado a partir de la caracterización de los resultados de la muestra estudiada, no tenía influencia significativa sobre la síntesis de zeolita A (en el intervalo estudiado), mientras que con el análisis estadístico se comprueba la influencia de la misma, siendo este último determinante para tomar alguna decisión al respecto.

Siguiendo con este orden de ideas, se tiene el análisis de varianzas, de igual forma, como método utilizado para determinar la aceptación o rechazo de las hipótesis nulas planteadas, siendo este una herramienta más robusta para el caso de comparación de más de dos términos por generar mayor información acerca del análisis de los tratamientos.

Esta prueba se basa en la comparación de las sumas de cuadrados medias debidas a la variabilidad entre grupos o efectos y la debida a la variabilidad intra grupos (dentro de los grupos). Ambas sumas son estimaciones independientes de la variabilidad global, de manera que, si el cociente entre la primera y la segunda es grande, se tendrá mayor probabilidad de rechazar la hipótesis nula. Este cociente sigue una distribución Fisher (Salvador, s.f). Se presenta en la tabla N° 8.

Tabla N° 8: Análisis de Varianza con Adsorción como factor de respuesta.

Fuente	GL	SC	MC	Valor F	Valor p
Modelo	15	2329,970	155,331	160,480	0,000
Lineal	4	30,500	7,624	7,880	0,000
A: T	1	0,030	0,028	0,030	0,867
B: Na ₂ O/SiO ₂	1	4,180	4,182	4,320	0,046
C: H ₂ O/Na ₂ O	1	24,540	24,538	25,350	0,000
D: tc	1	1,750	1,750	1,810	0,188
Interacciones de 2 términos	6	2285,450	380,908	393,540	0,000
AB: T*Na ₂ O/SiO ₂	1	3,360	3,362	3,470	0,072
AC: T*H ₂ O/Na ₂ O	1	749,470	749,466	774,310	0,000
AD: T*tc	1	702,780	702,783	726,080	0,000
BC: Na ₂ O/SiO ₂ *H ₂ O/Na ₂ O	1	8,500	8,505	8,790	0,006
BD: Na ₂ O/SiO ₂ *tc	1	9,280	9,279	9,590	0,004
CD: H ₂ O/Na ₂ O*tc	1	812,050	812,051	838,970	0,000
Interacciones de 3 términos	4	12,830	3,208	3,310	0,022
ABC: T*Na ₂ O/SiO ₂ *H ₂ O/Na ₂ O	1	1,460	1,462	1,510	0,228
ABD: T*Na ₂ O/SiO ₂ *tc	1	0,980	0,984	1,020	0,321
ACD: T*H ₂ O/Na ₂ O*tc	1	0,030	0,033	0,030	0,854
BCD:Na ₂ O/SiO ₂ *H ₂ O/Na ₂ O*tc	1	10,350	10,353	10,700	0,003
Interacciones de 4 términos	1	1,200	1,196	1,240	0,275
ABCD: T*Na ₂ O/SiO ₂ *H ₂ O/Na ₂ O*tc	1	1,200	1,196	1,240	0,275
Error	32	30,970	0,968	-	-
Total	47	2360,950	-	-	-

Similar al diagrama de Pareto, en la tabla N° 8 se aprecian los valores de F y el P-valor, resultantes del análisis de varianza para cada influencia de los factores de diseño y la influencia de la interacción entre estos; permitiendo rechazar o no rechazar las hipótesis planteadas ya que, si al comparar estos valores F (calculados) con el valor de F de la distribución según sea el caso, si el valor calculado es mayor al F tabulado, quiere decir que la hipótesis nula planteada debe ser rechazada con un nivel de significación del 5%, siendo el valor P referente de este último, de manera que, si el valor P es menor a 0,05 se confirma que la hipótesis debe ser rechazada.

Para los grados de libertad de cada efecto (GL=1) y los grados de libertad del error (GLE=32), se tiene una F tabulada según la distribución de Fisher de 4,152. En

consecuencia, se puede decir a partir del análisis de la varianza que, las hipótesis rechazadas usando el diagrama de Pareto son nuevamente rechazadas por este métodos, por ser los valores de F calculados para los efectos de B, C y los efectos de las interacciones entre A y C, A y D, B y C, B y D, C y D; y B, C y D, mayores a la F tabulada, de igual forma, al observar el valor P para estos casos, este es menor a 0,050. La nomenclatura utilizada es consecuente a la mostrada en el diagrama de Pareto, en el que, A es referido a la temperatura, B es referido a la relación $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$, C es referido a la relación $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$ y D es referido al tiempo de cristalización.

Asimismo, se realiza la prueba de hipótesis teniendo como factor de respuesta la cristalinidad, resultando el siguiente diagrama de Pareto y análisis de varianza.

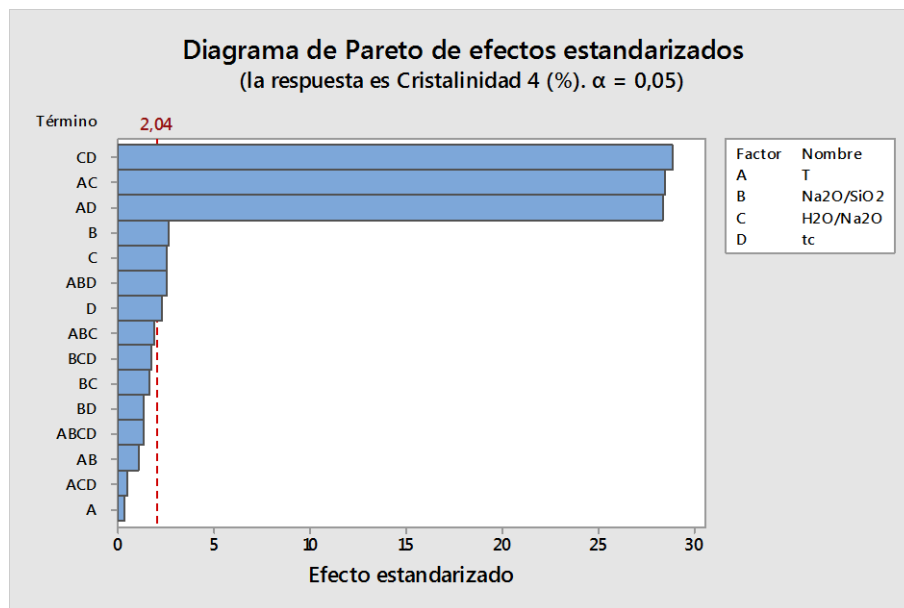


Figura N°23: Diagrama de Pareto con Cristalinidad como factor de respuesta.

Tabla N° 97: Análisis de Varianza con Cristalinidad como factor de respuesta.

Fuente	GL	SC	MC	Valor F	Valor p
Modelo	15	72396,400	4826,400	165,950	0,000
Lineal	4	554,500	138,600	4,770	0,004
A: T	1	2,700	2,700	0,090	0,762
B: Na ₂ O/SiO ₂	1	205,000	205,000	7,050	0,012
C: H ₂ O/Na ₂ O	1	188,200	188,200	6,470	0,016
D: tc	1	158,600	158,600	5,450	0,026
Interacciones de 2 términos	6	71415,100	11902,500	409,260	0,000
AB: T*Na ₂ O/SiO ₂	1	32,900	32,900	1,130	0,295
AC: T*H ₂ O/Na ₂ O	1	23535,900	23535,900	809,260	0,000
AD: T*tc	1	23476,800	23476,800	807,230	0,000
BC: Na ₂ O/SiO ₂ *H ₂ O/Na ₂ O	1	75,500	75,500	2,600	0,117
BD: Na ₂ O/SiO ₂ *tc	1	53,200	53,200	1,830	0,186
CD: H ₂ O/Na ₂ O*tc	1	24240,800	24240,800	833,500	0,000
Interacciones de 3 términos	4	375,800	94,000	3,230	0,025
ABC: T*Na ₂ O/SiO ₂ *H ₂ O/Na ₂ O	1	100,400	100,400	3,450	0,072
ABD: T*Na ₂ O/SiO ₂ *tc	1	182,800	182,800	6,280	0,017
ACD: T*H ₂ O/Na ₂ O*tc	1	7,700	7,700	0,260	0,611
BCD:Na ₂ O/SiO ₂ *H ₂ O/Na ₂ O*tc	1	85,000	85,000	2,920	0,097
Interacciones de 4 términos	1	50,900	50,900	1,750	0,195
ABCD: T*Na ₂ O/SiO ₂ *H ₂ O/Na ₂ O*tc	1	50,900	50,900	1,750	0,195
Error	32	930,700	29,100	-	-
Total	47	73327,000	-	-	-

Teniendo el porcentaje de cristalinidad de los sólidos obtenidos como factor de respuesta y las mismas hipótesis planteadas para el caso de la adsorción como factor de respuesta, se puede observar en el diagrama de Pareto y en la tabla Anova, figura N° 23 y tabla N° 9, respectivamente; que las hipótesis $H_{0(10)}$, $H_{0(6)}$, $H_{0(7)}$, $H_{0(2)}$, $H_{0(3)}$, $H_{0(12)}$ y $H_{0(4)}$ son rechazadas por presentar valores de T y F calculados mayores a los T y F tabulados, además de ser verificados con el valor P que para estas hipótesis es menor a 0,050.

El resto de las hipótesis no son rechazadas, queriendo decir esto, que la cristalinidad del sólido se ve influenciada significativamente y de forma decreciente por los efectos de la interacción entre los factores C y D, A y C, A y D; por los

efectos individuales de B, C; por el efecto de la interacción entre A, B y C y en menor magnitud pero significativamente por el factor D.

Considerando este último estudio, se puede decir que, en comparación con el estudio realizado teniendo la adsorción del sólido como factor de respuesta, la influencia del tiempo de cristalización y de la interacción entre la temperatura, relación $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$ y el tiempo de cristalización, resultan significante para la cristalinidad del sólido mientras que para la adsorción no son significantes. En el caso de la adsorción resultan significantes las influencias de la interacción entre la relación $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$ y la relación $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$, la interacción entre la relación $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$ y el tiempo de cristalización y la interacción entre la temperatura, la relación $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$ y el tiempo de cristalización; mientras que para la cristalinidad no son significantes.

Por su parte, el estudio estadístico generado teniendo como variable de respuesta el porcentaje de zeolita A en el sólido, se ilustra en la figura N° 24 y por la tabla de análisis de varianzas.

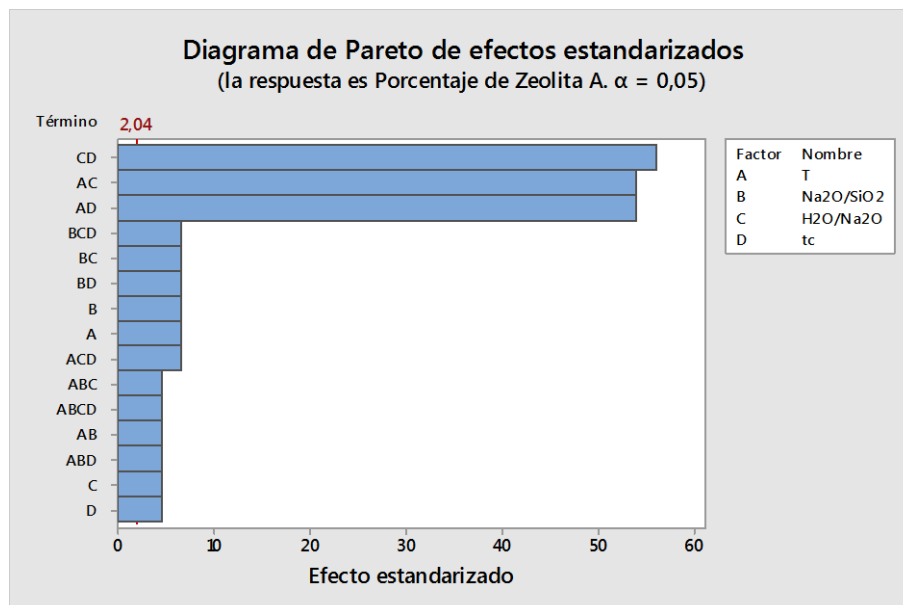


Figura N°24: Diagrama de Pareto con % de zeolita A como factor de respuesta.

Tabla N° 80: Análisis de Varianza con % de zeolita A en el sólido como factor de respuesta.

Fuente	GL	SC	MC	Valor F	Valor p
Modelo	15	76510,500	5100,700	622,740	0,000
Lineal	4	1040,300	260,100	31,750	0,000
A: T	1	350,100	350,100	42,750	0,000
B: Na ₂ O/SiO ₂	1	350,100	350,100	42,750	0,000
C: H ₂ O/Na ₂ O	1	170,000	170,000	20,760	0,000
D: tc	1	170,000	170,000	20,760	0,000
Interacciones de 2 términos	6	74260,000	12376,700	1511,060	0,000
AB: T*Na ₂ O/SiO ₂	1	170,000	170,000	20,760	0,000
AC: T*H ₂ O/Na ₂ O	1	23868,300	23868,300	2914,070	0,000
AD: T*tc	1	23868,300	23868,300	2914,070	0,000
BC: Na ₂ O/SiO ₂ *H ₂ O/Na ₂ O	1	350,100	350,100	42,750	0,000
BD: Na ₂ O/SiO ₂ *tc	1	350,100	350,100	42,750	0,000
CD: H ₂ O/Na ₂ O*tc	1	25653,200	25653,200	3132,000	0,000
Interacciones de 3 términos	4	1040,300	260,100	31,750	0,000
ABC: T*Na ₂ O/SiO ₂ *H ₂ O/Na ₂ O	1	170,000	170,000	20,760	0,000
ABD: T*Na ₂ O/SiO ₂ *tc	1	170,000	170,000	20,760	0,000
ACD: T*H ₂ O/Na ₂ O*tc	1	350,100	350,100	42,750	0,000
BCD:Na ₂ O/SiO ₂ *H ₂ O/Na ₂ O*tc	1	350,100	350,100	42,750	0,000
Interacciones de 4 términos	1	170,000	170,000	20,760	0,000
ABCD: T*Na ₂ O/SiO ₂ *H ₂ O/Na ₂ O*tc	1	170,000	170,000	20,760	0,000
Error	32	262,100	8,200	-	-
Total	47	76772,600	-	-	-

Según los resultados obtenidos del estudio de varianzas y la prueba de Student mostrada por el diagrama de Pareto, todas las hipótesis nulas deben ser rechazadas ya que, las influencias de cada variable y de las interacciones entre estas son significativas para la obtención de zeolita A pura.

La interacción entre la relación $\frac{H_2O}{Na_2O}$ y el tiempo de cristalización durante la síntesis de zeolita A, tiene el mayor efecto significativo sobre las características del sólido que se obtiene.

IV.6 DETERMINACIÓN DE VARIABLES E INTERACCIONES ENTRE VARIABLES DE MAYOR INFLUENCIA EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITA A

Una vez realizado el estudio estadístico de los resultados y conocidas los efectos significantes de los factores de diseño sobre la síntesis de zeolita del tipo A frente a tres factores de respuesta, se puede decir que, en función al objetivo principal de este Trabajo Especial de Grado, el cual esta direccionado a la producción de tamices moleculares para la deshidratación del Gas Natural; que el factor de respuesta determinante para definir las variables de mayor influencia sobre la síntesis del sólido, es la adsorción, ya que, a nivel industrial para efectos del procesamiento del gas este factor debe ser prioridad al momento de elegir la tecnología a utilizar para el mismo.

En función a lo planteado, se tiene que los efectos significantes sobre la síntesis de zeolita A, son los ejercidos en orden decreciente, por:

- La interacción entre la relación $\frac{H_2O}{Na_2O}$ (C) y el tiempo de cristalización (D).
- La interacción entre la temperatura de cristalización (A) y la relación $\frac{H_2O}{Na_2O}$ (C).
- La interacción entre la temperatura de cristalización (A) y el tiempo de cristalización (D).
- La relación $\frac{H_2O}{Na_2O}$ (C).
- La interacción entre la relación $\frac{Na_2O}{SiO_2}$ (B), la relación $\frac{H_2O}{Na_2O}$ (C) y el tiempo de cristalización (D).
- La interacción entre la relación $\frac{Na_2O}{SiO_2}$ (B) y el tiempo de cristalización (D).
- La interacción entre la relación $\frac{Na_2O}{SiO_2}$ (B) y la relación $\frac{H_2O}{Na_2O}$ (C).
- La relación $\frac{Na_2O}{SiO_2}$ (B).

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Una vez cumplidos los objetivos, se presentan las conclusiones y recomendaciones pertinentes al estudio realizado.

V.1 CONCLUSIONES

- Las condiciones de síntesis seleccionadas para la realización del diseño experimental son reproducibles en los tres bloques de experiencias.
- Para efectos de la adsorción como factor de respuesta, la síntesis se ve influenciada significativamente en primer lugar por la interacción entre la relación $\frac{H_2O}{Na_2O}$ y el tiempo de cristalización.
- Teniendo el porcentaje de cristalinidad de la zeolita obtenida como factor de respuesta, la síntesis se ve influenciada significativamente en primer lugar por la interacción entre la relación $\frac{H_2O}{Na_2O}$ y el tiempo de cristalización.
- Considerando la cantidad de zeolita A obtenida en el sólido como factor de respuesta, la síntesis se ve influenciada significativamente en primer lugar por la interacción entre la relación $\frac{H_2O}{Na_2O}$ y el tiempo de cristalización.
- La interacción entre la relación $\frac{H_2O}{Na_2O}$ y el tiempo de cristalización representa la influencia más significativa sobre la síntesis de zeolita A.
- La temperatura de cristalización representa la variable de menor influencia sobre la síntesis de la zeolita A.
- Por estar la realización de este trabajo orientado a la deshidratación del Gas Natural, la capacidad de adsorción de agua es el factor de respuesta determinante para definir la magnitud de las influencias significativas en la síntesis de zeolita del tipo A.
- El diseño de experimentos es un método eficiente y eficaz para la identificación de factores influyentes en el desarrollo de procesos.

V.2 RECOMENDACIONES

- Aplicar otro tipo de diseño de experimentos que permita optimizar el proceso de obtención de zeolita A, por ejemplo un central compuesto.
- Aplicar el estudio realizado en el presente Trabajo Especial de Grado para la realización para otros tipos de zeolita.

BIBLIOGRAFÍA

1. Arias, I., Pérez, M. A., Román, J., & Silva, D. (2014). Diseño de una planta de producción de zeolita a partir de materia prima nacional. Caracas.
2. Baerlocher, C., McCusker, L., & Olson, D. (2007). *Atlas of Zeolite Framework Types*. Elsevier.
3. *Business Dictionary*. (2015). Obtenido de <http://www.businessdictionary.com/definition/molecular-sieve.html>
4. Cichocki, A., Koscielniak, P., Michalik, M., & Bus, M. (1997). Experimental designs applied to hydrothermal synthesis of zeolite ERI+OFF (T) in the Na₂O-K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system. Part 1. Diagnostic study. *Zolites* 18, 25-32.
5. Contreras, K., & Rondón, N. (2014). Estudio de parámetros de diseño en la síntesis de zeolita para la deshidratación de corrientes gaseosas, preparadas a partir de materia prima nacional. *Trabajo Especial de Grado*. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
6. De Sousa, R., & Flores, L. (2015). Evaluación del potencial de los materiales de partida disponibles en el país, para la síntesis de zeolitas de baja relación Si/Al. *Trabajo Especial de Grado*. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
7. Gallardo, F., & Mendoza, A. (2011). Síntesis, caracterización y evaluación de zeolitas de baja relación Si/Al para su uso como adsorbente. *Trabajo Especial de Grado*. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
8. García L., López C., García A., Casanova J., (2013). Informe PEI: “Desarrollo de una metodología para sintetizar tamices moleculares para su aplicación en la deshidratación de gas natural a partir de materia prima nacional”. Caracas, Universidad Central de Venezuela. 2012000165.

9. Giannetto, G. (1990). *Zolitas características, propiedades y aplicaciones industriales*. Caracas: Innovación Tecnológica.
10. Karami, D., & Rohani, S. (2009). Synthesis of pure zeolite Y using soluble silicate, a two - level factorial experimental desing. *Chemical Engineering and Processing* 48, 1288-1292.
11. *KOCKEN Sistemas de Energía INC.* (2015). Obtenido de <http://www.kockenenergia.com/es/products-services/dehydration/index.html>
12. López, C. (1991). Síntesis, caracterización y modificación de tamices moleculares. *Trabajo Especial de Grado*. Universidad Central de Venezuela , Caracas.
13. Margarit B, V. J. (2012). Síntesis y caracterización de zeolitas micro-mesoporosas obtenidas a partir de surfactantes bifuncionales. Valencia, España.
14. Montgomery, D. C., & Runger, G. C. (2004). *Probabilidad y Estadística aplicadas a la ingeniería*. Estados Unidos: Mc Graw Hill.
15. PDVSA. (2012). *Informe de Gestión Anual 2012*. Venezuela.
16. PDVSA. (2013). *Informe de Gestión Anual 2013*. Venezuela.
17. Pérez Palacio, R., & Martínez, M. J. (1994). *Ingeniería de Gas Natural Características y comportamiento de los hidrocarburos*. Maracaibo: Ingenieros Consultores, S.R.L.
18. Salvador. (s.f.). *Universidad de Castilla - La Mancha*. Obtenido de http://www.uclm.es/profesorado/mdsalvador/58109/teoria/anova_un_factor-lectura.pdf
19. San Cristobal, A. G., Castelló, R., Martín Luengo, M. A., & Vizcayno, C. (2009). Acid activation of mechanically and thermally modified kaolins. *Materials Research Bulletin*, 2103-2111.

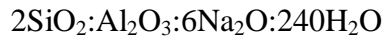
20. Tanco R, P. M. (2008). Metodología para la aplicación del Diseño de Experimentos (DoE) en la industria. San Sebastián, España.
21. Yáñez, A. (2013). Estudio de la síntesis de zeolitas de baja relación Si/Al . *Trabajo Especial de Grado*. Universidad Central de Venezuela, Caracas.

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 Na₂O, SiO₂ y H₂O 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 Na₂O, SiO₂ y H₂O

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

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_{SiO_2} : Peso molecular de óxido de silicio (g/mol)

$$\text{SiO}_{2\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}} = 10 \text{ g Na}_2\text{O}_3\text{Si} * \frac{33,7 \text{ g SiO}_2}{100 \text{ g Na}_2\text{O}_3\text{Si}} * \frac{\text{mol SiO}_2}{60,08 \text{ g SiO}_2} = 0,0562 \text{ mol SiO}_2$$

- Na₂O

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}} = \frac{\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si} * \% \text{Na}_2\text{O}}{\text{PM}_{\text{Na}_2\text{O}}}$$

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)

$$Na_2O_{Na_2O_3Si} = 10 \text{ g } Na_2O_3Si * \frac{14,9 \text{ g } Na_2O}{100 \text{ g } Na_2O_3Si} * \frac{\text{mol } Na_2O}{61,8 \text{ g } Na_2O} = 0,024 \text{ mol } Na_2O$$

- H_2O

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

Dónde:

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

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)

$$H_2O_{Na_2O_3Si} = 10 \text{ g } Na_2O_3Si * \frac{51,40 \text{ g } H_2O}{100 \text{ g } Na_2O_3Si} * \frac{\text{mol } H_2O}{18,00 \text{ g } H_2O} = 0,286 \text{ mol } H_2O$$

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
N°1(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)

$$\begin{aligned} &Solución_{Na_2Al_2O_4} \\ &= 0,0562 \text{ mol de } SiO_2 * \frac{1 \text{ mol } Al_2O_3}{2 \text{ mol } SiO_2} * \frac{102 \text{ g } Al_2O_3}{\text{mol } Al_2O_3} \\ &* \frac{100 \text{ g } Solución_{Na_2Al_2O_4}}{19,76 \text{ g } Al_2O_3} \end{aligned}$$

$$Solución_{Na_2Al_2O_4} = 14,505 \text{ g}$$

- 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 N°1 (g)

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

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

$$\begin{aligned} Na_2O_{Na_2Al_2O_4} &= 14,505 \text{ g } Na_2Al_2O_4 * \frac{24,26 \text{ g } Na_2O}{100 \text{ g } Na_2Al_2O} * \frac{\text{mol } Na_2O}{61,8 \text{ g } Na_2O} \\ &= 0,0568 \text{ mol } Na_2O \end{aligned}$$

$$H_2O_{Na_2Al_2O_4} = \frac{Solución_{Na_2Al_2O_4} * \%H_2O}{PM_{H_2O}}$$

Dónde:

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

$Solución_{Na_2Al_2O_4}$: 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 (adim)

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

$$\begin{aligned} H_2O_{Na_2Al_2O_4} &= 14,505 \text{ g } Na_2Al_2O_4 * \frac{55,51 \text{ g } H_2O}{100 \text{ g } solución \text{ } Na_2Al_2O} * \frac{\text{mol } H_2O}{18 \text{ g } H_2O} \\ &= 0,4521 \text{ mol } H_2O \end{aligned}$$

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:

moles Na₂O: Moles de soda caustica a utilizar en cada síntesis N°1 (mol)

Al₂O₃_{Na₂O₃Si}: Moles de óxido de aluminio presentes en el aluminato de sodio (mol)

$$\text{moles } Na_2O = 0,0281 \text{ mol de } Al_2O_3 * \frac{6 \text{ mol } Na_2O}{1 \text{ mol } Al_2O_3} = 0,1685 \text{ mol } Na_2O$$

- Moles de Na₂O faltantes

$$\text{moles faltantes de } Na_2O = \text{moles } Na_2O - Na_2O_{Na_2Al_2O_4} - Na_2O_{Na_2O_3Si}$$

$$\begin{aligned} \text{moles faltantes de } Na_2O \\ &= 0,1685 \text{ mol} - 0,0568 \text{ mol } (Na_2O_{Na_2Al_2O_4}) \\ &\quad - 0,024 \text{ mol } (Na_2O_{Na_2O_3Si}) \end{aligned}$$

$$\text{moles faltantes de } Na_2O = 0,0877 \text{ mol}$$

Dónde:

moles faltantes de Na₂O: 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 (adim)

soda caustica

$$= 0,0877 \text{ mol } Na_2O * \frac{2 \text{ mol } Na}{1 \text{ mol } Na_2O} * \frac{1 \text{ mol } NaOH}{1 \text{ mol } Na} * \frac{40 \text{ g}_{NaOH}}{1 \text{ mol } NaOH} * \frac{100 \text{ g}}{50 \text{ g}_{NaOH}}$$

$$\text{soda caustica} = 14,31 \text{ g}$$

Agua filtrada

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_2O : Moles de agua filtrada a utilizar en cada síntesis de zeolita (mol)

$$\begin{aligned} \text{moles } H_2O &= 0,0281 \text{ moles } Al_2O_3 * \frac{240 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } Al_2O_3} \\ &= 6,74 \text{ mol } H_2O \end{aligned}$$

- Moles de H_2O faltantes

moles faltantes de H_2O

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

Dónde:

moles faltantes de H_2O : Moles de necesarios agregar para cada síntesis (mol)

moles faltantes de H₂O

$$= 6,74 - 0,452 \text{ mol } (H_2O_{Na_2Al_2O_4}) - 0,286(H_2O_{Na_2O_3Si}) \\ - 0,4054(H_2O_{\text{soda caustica}})$$

$$\text{moles faltantes de H}_2\text{O} = 5,597 \text{ mol}$$

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

10 gr Silicato de sodio

14,525 gr Aluminato de sodio

14,3 gr Soda caustica

100,746 gr Agua

2. Cálculo tipo para la cristalinidad y contenido de zeolita A en la muestra.

Cristalinidad de la muestra para la síntesis A1.

$$\%C_r = \left[\frac{\text{Intensidad de las líneas de DRX de la muestra}}{\text{Intensidad del patrón de la zeolita de referencia}} \right] * 100$$

Dónde:

% C_r: Porcentaje de cristalinidad (adim).

$$\%C_r = \left[\frac{2605}{3019} \right] * 100 = 86,28\%$$

Contenido de zeolita A en la muestra A1.

$$\%C_r = \left[\frac{\sum \text{intensidades de picos característicos de zeolita A}}{\sum \text{intensidades de picos característicos de la muestra}} \right] * 100$$

$$\%C_r = \left[\frac{4867}{4867} \right] * 100 = 100\%$$

3. Cálculo tipo para la capacidad de adsorción y contenido de zeolita A

Capacidad de adsorción de la muestra hidratada para la síntesis A1.

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

Dónde:

C: peso de la muestra de zeolita sometida a hidratación (g).

B: peso de la muestra de zeolita calcinada (g).

$$C_{Ah} = \frac{1,0018g - 0,835g}{0,835} * 100\% = 19,976\%$$

Cantidad de zeolita A en la muestra:

4. Matriz de selección.

Tabla N° 11: Matriz de Selección

Sólido	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	H ₂ O /Na ₂ O	Na ₂ O/ SiO ₂	Tc	tc (h)	Agitación	Tiempo de agitación	Referencia	Resultado
A	2	100	1	100	5	-	-	Gallardo & Mendoza, 2011	Sólido amorfo
A	2	100	1	100	12	-	-	Gallardo & Mendoza, 2011	Pequeño picos, material amorfo
A24h	2	100	1	100	24	-	-	Gallardo & Mendoza, 2011	A+FAU

Continuación Tabla N° 11: Matriz de Selección

A	2	100	1	100	48	-	-	Gallardo & Mendoza, 2011	FAU
A2	4	100	1	100	24	-	-	Gallardo & Mendoza, 2011	Amorfo
A3	2	200	1	100	24	-	-	Gallardo & Mendoza, 2011	Amorfo
A1	2	100	2	100	24	-	-	Gallardo & Mendoza, 2011	A (trazas de FAU)
A4	2	100	3	100	24	-	-	Gallardo & Mendoza, 2011	A
A5	2	100	3	100	18	-	-	Gallardo & Mendoza, 2011	Amorfo
A11	2	100	1	100	16	SI	-	Gallardo & Mendoza, 2011	NaP
A10	2	100	1	100	16	NO	-	Gallardo & Mendoza, 2011	A+Amorfo
ZA REF (ZA6)	2	40	0,9	100	24	-	-	Yáñez, 2013	A

Continuación Tabla N° 11: Matriz de Selección

ZA1	2	50	2	100	24	-	-	Yáñez, 2013	A
ZA2	2	30	0,9	100	18	-	-	Yáñez, 2013	A
ZA3	2	40	1,2	100	18	-	-	Yáñez, 2013	A
ZA4	2	30	0,8	100	18	-	-	Yáñez, 2013	A
ZA5	2,5	40	0,9	100	18	-	-	Yáñez, 2013	A
ZA6 (ZA7)	2,2	22	2,5	100	18	-	-	Yáñez, 2013	HIDRO XISOD ALITA
ZA7 (ZA8)	2	30	0,9	100	18	-	-	Yáñez, 2013	HIDRO XISOD ALITA
ZA8 (ZA9)	2	100	3	100	24	-	-	Yáñez, 2013	A
ZA9 (ZA10)	2	18	3	100	18	-	-	Yáñez, 2013	HIDRO XISOD ALITA
ZA10 (SG3)	2	100	3	100	24	-	-	Yáñez, 2013	A

Continuación Tabla N° 11: Matriz de Selección

<i>A6-10gr</i>	2	100	1	100		-	-	García, López, García, Casanova, 2013	A+P+F AU
<i>A7</i>	2	100	1	100		-	-	García, López, García, Casanova, 2013	A+FAU
<i>A8-20gr</i>	2	100	1	100		-	-	García, López, García, Casanova, 2013	A+P+F AU
<i>A9</i>	2	100	1	100		-	-	García, López, García, Casanova, 2013	A+P+F AU
<i>SG-1</i>	2	50	3	100	24	-	-	García, López, García, Casanova, 2013	A

Continuación Tabla N° 11: Matriz de Selección

SG-2	2	40	3	100	24	-		García, López, García, Casanova, 2013	A
SG-3	2	100	3	100	24	-	-	García, López, García, Casanova, 2013	A
SG-4	2	40	3	100	24	-	-	García, López, García, Casanova, 2013	A
SG-5	2	20	3	100	24	-	-	García, López, García, Casanova, 2013	HSOD
A0	2	40	3	100	24	-	-	García, López, García, Casanova, 2013	A

Continuación Tabla N° 11: Matriz de Selección

<i>A1R</i>	2	40	3	100	24	-	-	García, López, García, Casanova, 2013	A
<i>A2R</i>	2	40	3	100	24	-	-	García, López, García, Casanova, 2013	A
<i>A3R</i>	2	40	3	100	24	-	-	García, López, García, Casanova, 2013	A
<i>A4R</i>	2	40	3	100	24	-	-	García, López, García, Casanova, 2013	A
<i>A1(Oh)</i>	2	40	3	100	0	-	-	García, López, García, Casanova, 2013	AMORF O

Continuación Tabla N° 11: Matriz de Selección

<i>A1(2h)</i>	2	40	3	100	2	-	-	García, López, García, Casanova, 2013	A
<i>A1(4h)</i>	2	40	3	100	4	-	-	García, López, García, Casanova, 2013	A
<i>A1(8h)</i>	2	40	3	100	8	-	-	García, López, García, Casanova, 2013	A
<i>A1(24h)</i>	2	40	3	100	24	-	-	García, López, García, Casanova, 2013	A
<i>A2(4h)</i>	2	100	3	100	4	-	-	García, López, García, Casanova, 2013	AMORF O

Continuación Tabla N° 11: Matriz de Selección

A2(8h)	2	100	3	100	8	-	-	García, López, García, Casanova, 2013	A
A2(15h)	2	100	3	100	15	-	-	García, López, García, Casanova, 2013	A
A2(24h)	2	100	3	100	24	-	-	García, López, García, Casanova, 2013	A
1-1 (A)	2	40	3	80-90	2	Solo previa a la cristalización	1h	Contreras & Rondón, 2014	A
2-1 (A)	2	40	3	80-90	2	Solo previa a la cristalización	1h	Contreras & Rondón, 2014	A
3-1 (A)	2	40	3	80-90	2	Solo previa a la cristalización	1/2h	Contreras & Rondón, 2014	A

Continuación Tabla N° 11: Matriz de Selección

4-1 (A)	2	40	3	80-90	2	Solo previa a la cristalización	1h	Contreras & Rondón, 2014	A
5-1 (A)	2	40	3	80-90	2	Solo previa a la cristalización	1/2h	Contreras & Rondón, 2014	-
5-2 (A)	2	40	3	80-90	2	Solo previa a la cristalización	1/2h	Contreras & Rondón, 2014	A
5-3 (A)	2	40	3	80-90	2	Solo previa a la cristalización	1/2h	Contreras & Rondón, 2014	A
5-4 (A)	2	40	3	80-90	2	Solo previa a la cristalización	1/2h	Contreras & Rondón, 2014	-
5-5 (A)	2	40	3	80-90	2	Solo previa a la cristalización	1/2h	Contreras & Rondón, 2014	A
6-6 (A)	2	40	3	80-90	2	Solo previa a la cristalización	1/2h	Contreras & Rondón, 2014	-

Continuación Tabla N° 11: Matriz de Selección

6-7 (A)	2	40	3	80-90	2	Solo previa a la cristalización	1/2h	Contreras & Rondón, 2014	A
6-8 (A)	2	40	3	80-90	2	Solo previa a la cristalización	1/2h	Contreras & Rondón, 2014	A
6-9 (A)	2	40	3	80-90	2	Solo previa a la cristalización	1/2h	Contreras & Rondón, 2014	A
6-10 (A)	2	40	3	80-90	2	Solo previa a la cristalización	1/2h	Contreras & Rondón, 2014	A
7-11 (A)	2	40	3	80-90	0	Durante la cristalización	0h	Contreras & Rondón, 2014	-
7-12 (A)	2	40	3	80-90	1	Durante la cristalización	1h	Contreras & Rondón, 2014	A
7-13 (A)	2	40	3	80-90	2	Durante la cristalización	2h	Contreras & Rondón, 2014	A

Continuación Tabla N° 11: Matriz de Selección

<i>7-14 (A)</i>	2	40	3	80-90	8	Durante la cristalización	8h	Contreras & Rondón, 2014	A
<i>8-1 (A)</i>	2	40	3	80-90	2	Solo previa a la cristalización	1/2h	Contreras & Rondón, 2014	A
<i>9-1 (A)</i>	2	40	3	80-90	2	Solo previa a la cristalización	1/2h	Contreras & Rondón, 2014	A
<i>10-1 (A)</i>	2	40	3	80-90	2	Solo previa a la cristalización	1/2h	Contreras & Rondón, 2014	A
<i>11-1 (A)</i>	2	40	3	80-90	2	Solo previa a la cristalización	1/2h	Contreras & Rondón, 2014	-
<i>13-1(A)</i>	2	40	3	80-90	2	Solo previa a la cristalización	1/2h	Contreras & Rondón, 2014	A

5. Resultados obtenidos para las réplicas B y C.

Difracción de rayos X:

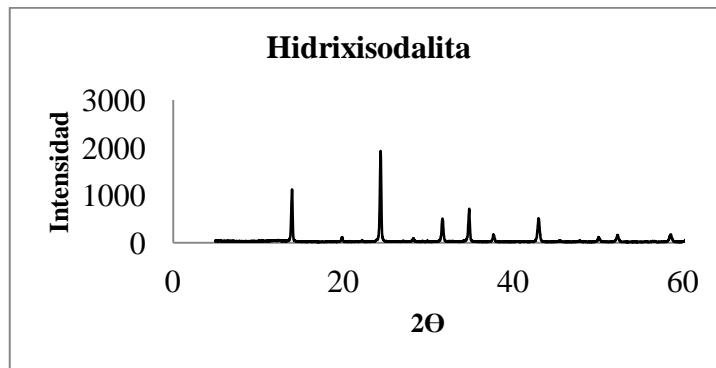


Figura N° 25: Patrón de DRX de la zeolita Hidroxisodalita de referencia.

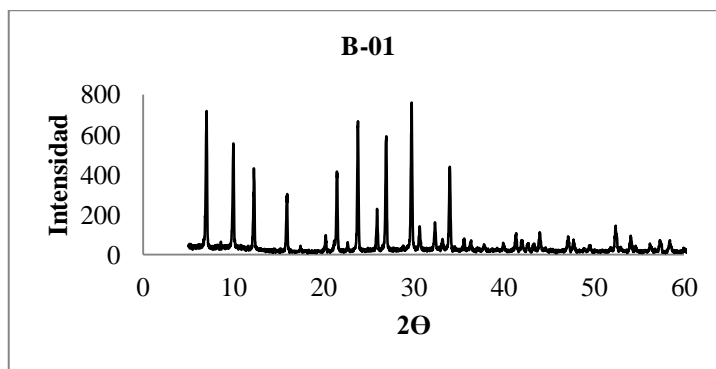


Figura N° 26: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-01 (Pico característico de Zeolita A pura).

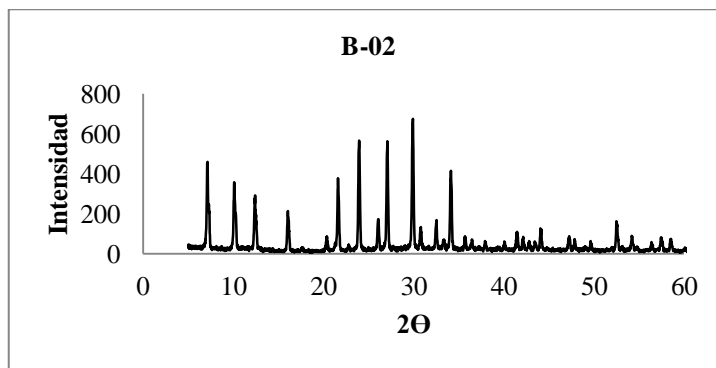


Figura N° 27: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-02 (Picos característico de Zeolita A pura).

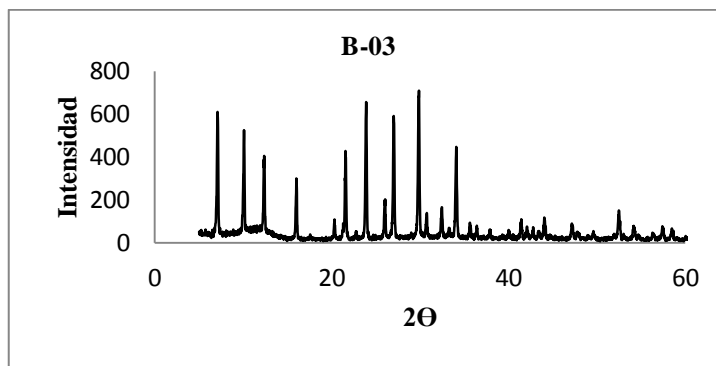


Figura N° 28: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-03 (Picos característico de Zeolita A pura).

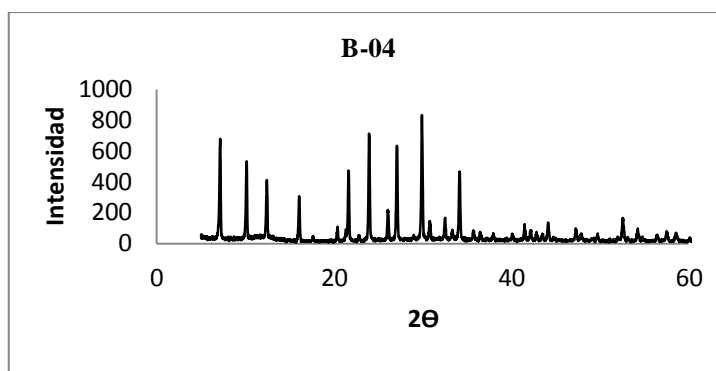


Figura N° 29: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-04 (Picos característico de Zeolita A pura).

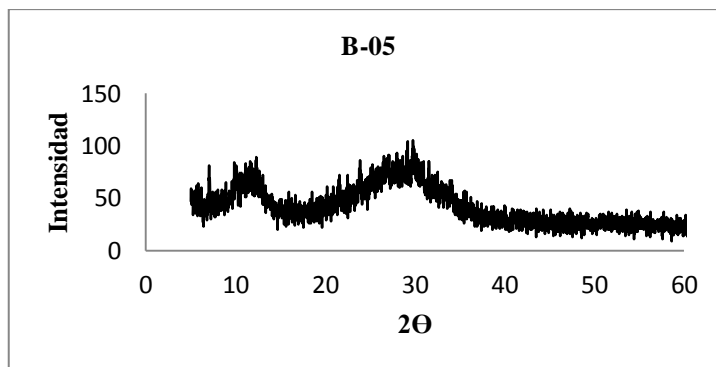


Figura N° 30: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-05 (Picos no característicos de Zeolita A, sólido amorfo)

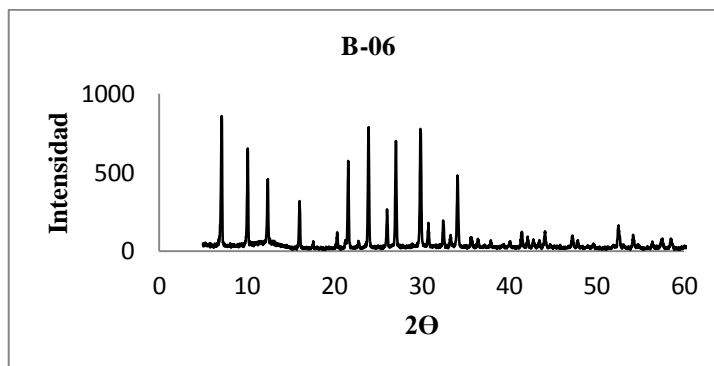


Figura N° 31: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-06 (Picos característico de Zeolita A).

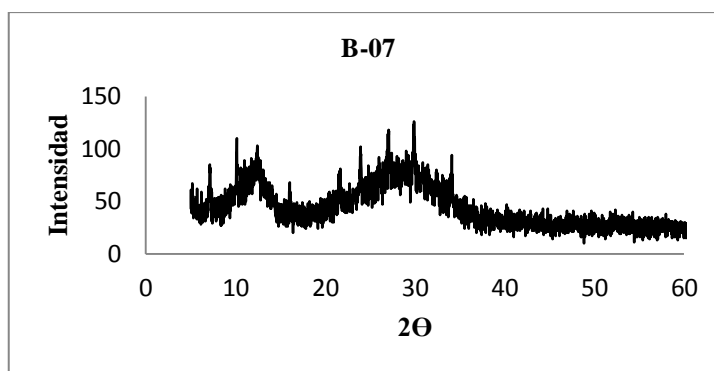


Figura N° 32: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-07 (Picos característico de Zeolita A y sólido amorfo).

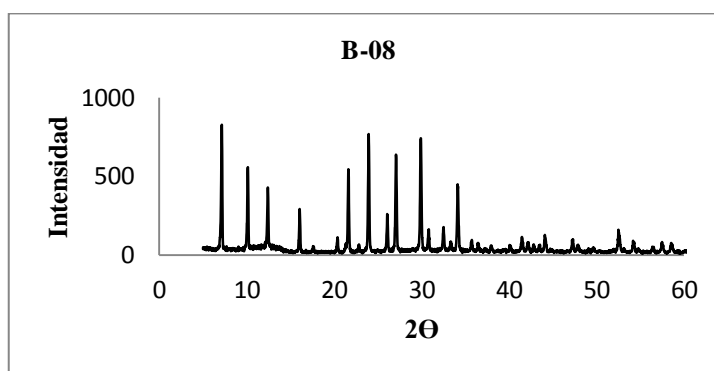


Figura N° 33: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-08 (Picos característico de Zeolita A).

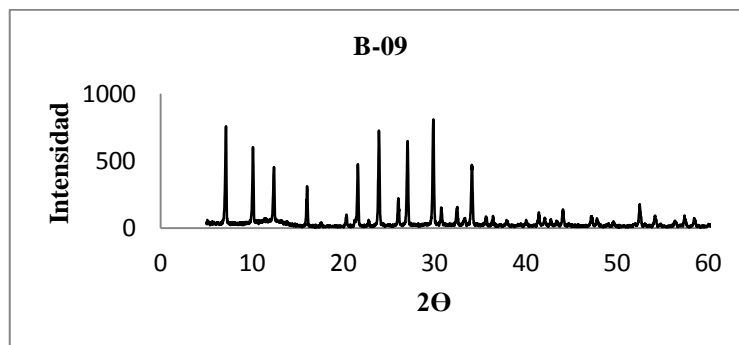


Figura N° 34: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-09 (Picos característico de Zeolita A).

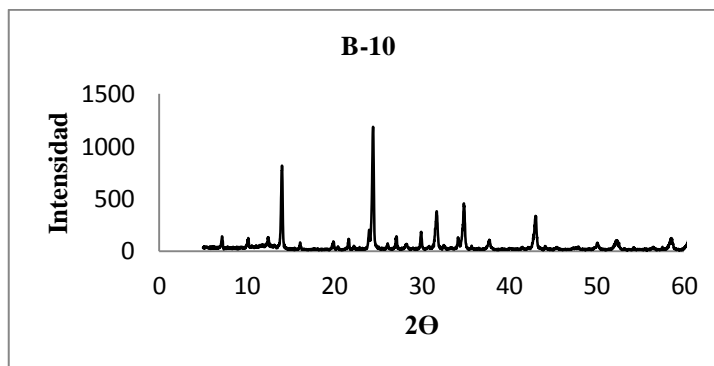


Figura N° 35: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-10 (Picos característico de Zeolita A y Zeolita Hidroxisodalita).

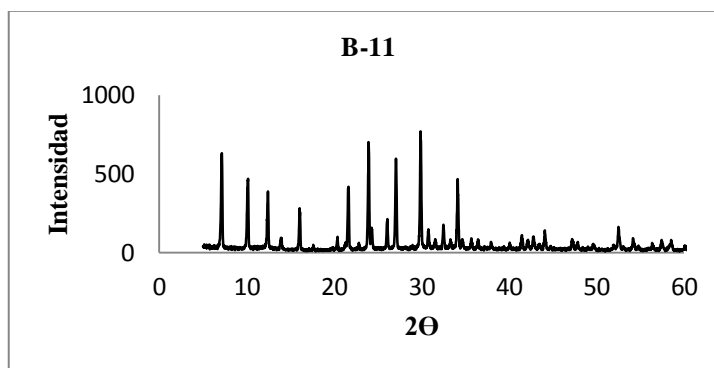


Figura N° 36: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-11 (Picos característico de Zeolita A y Zeolita Hidroxisodalita).

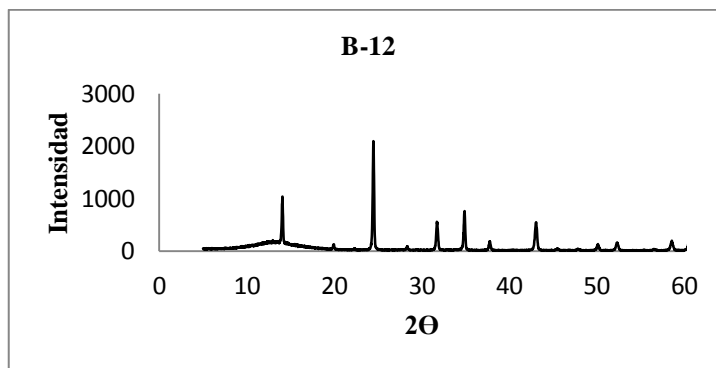


Figura N° 37: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-12 (Característico de Zeolita Hidroxisodalita).

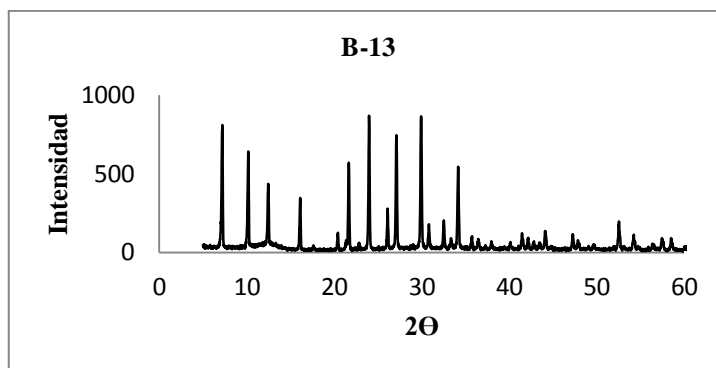


Figura N° 38: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-13 (Característico de Zeolita A).

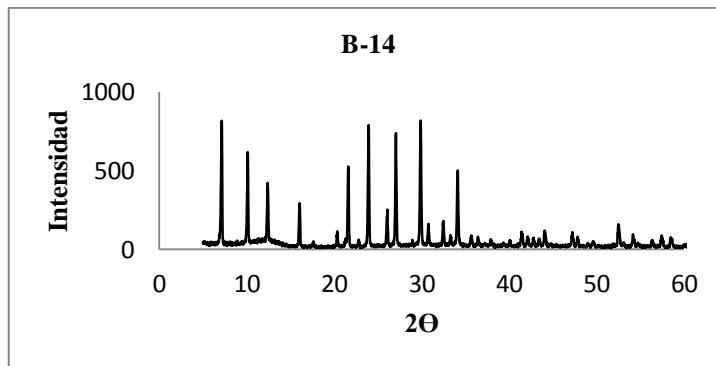


Figura N° 39: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-14 (Característico de Zeolita A).

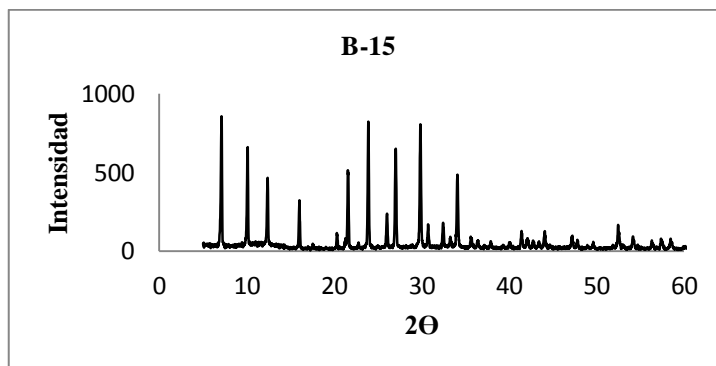


Figura N° 40: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-15 (Característico de Zeolita A).

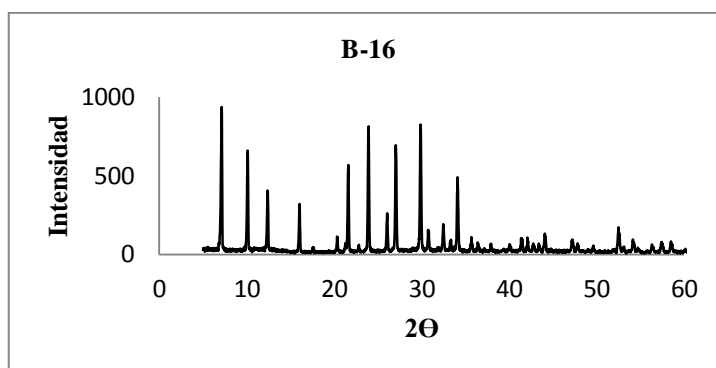


Figura N° 41: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-16 (Característico de Zeolita A).

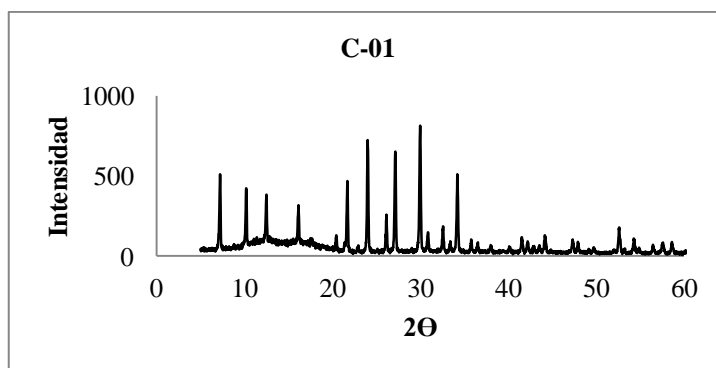


Figura N° 42: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-01 (Pico característico de Zeolita A pura).

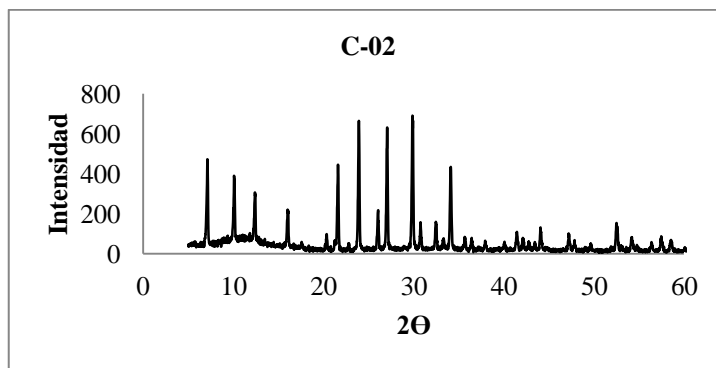


Figura N° 43: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-02 (Picos característico de Zeolita A pura).

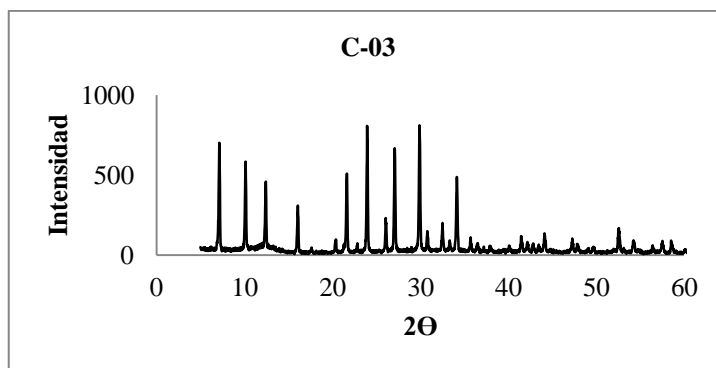


Figura N° 44: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-03 (Picos característico de Zeolita A pura).

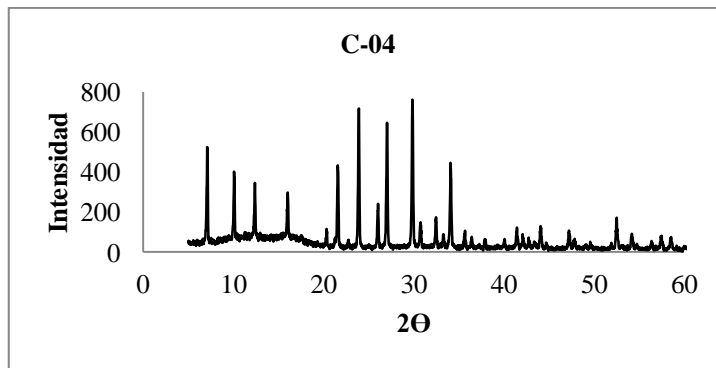


Figura N° 45: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-04 (Picos característico de Zeolita A pura).

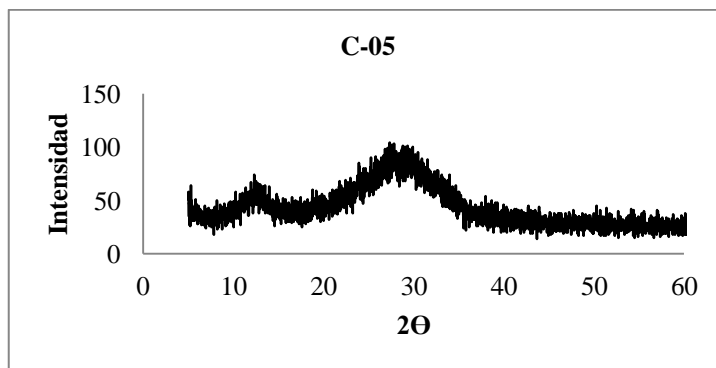


Figura N° 46: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-05 (Picos no característicos de Zeolita A, sólido amorfo)

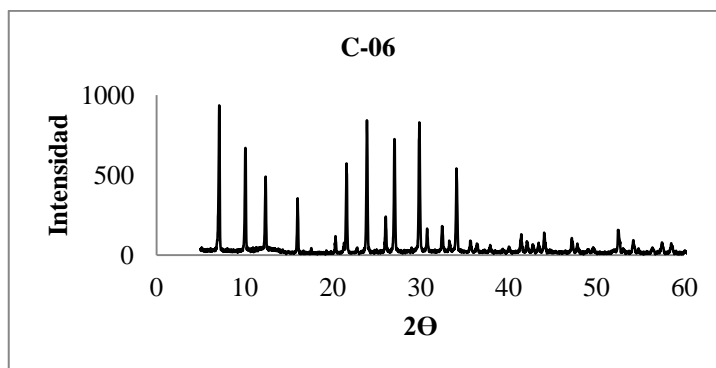


Figura N° 47: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-06 (Picos característico de Zeolita A).

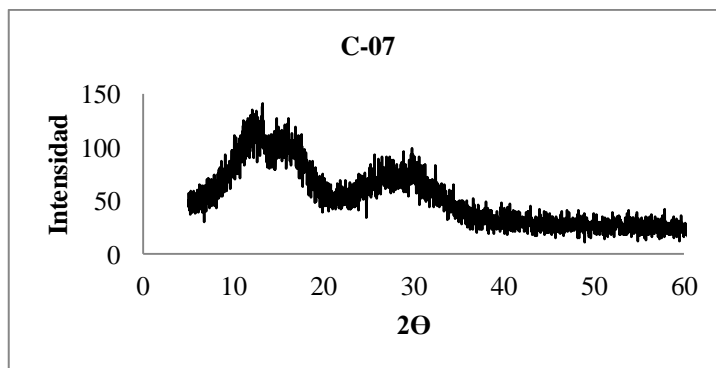


Figura N° 48: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-07 (Picos característico de Zeolita A y sólido amorfo).

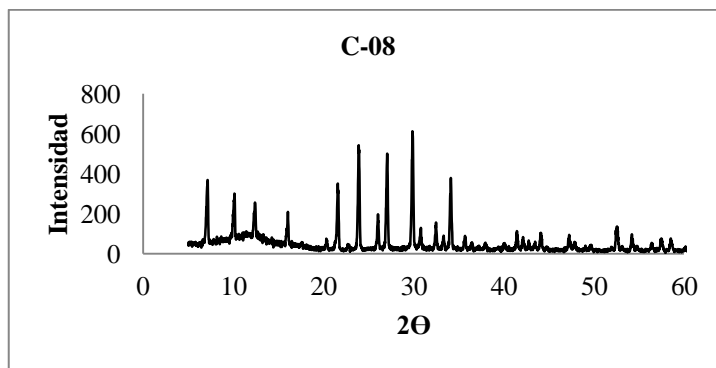


Figura N° 49: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-08 (Picos característico de Zeolita A).

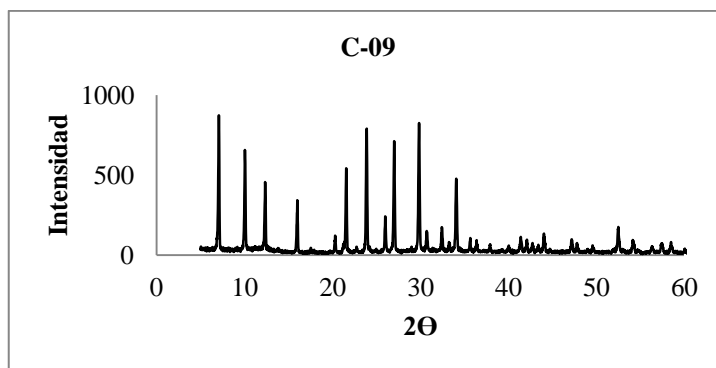


Figura N° 50: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-09 (Picos característico de Zeolita A).

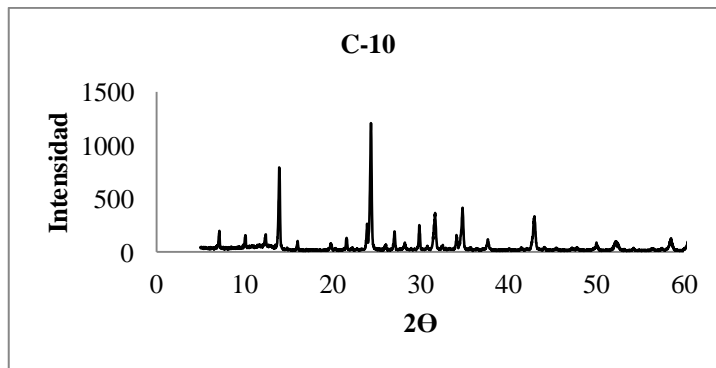


Figura N° 51: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-10 (Picos característico de Zeolita A y Zeolita Hidroxisodalita).

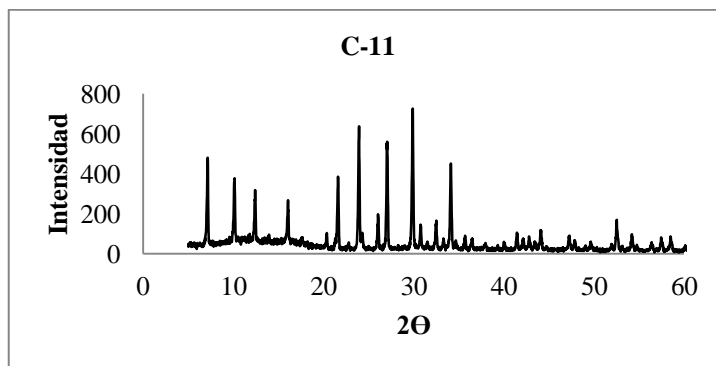


Figura N° 52: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-11 (Picos característico de Zeolita A y Zeolita Hidroxisodalita).

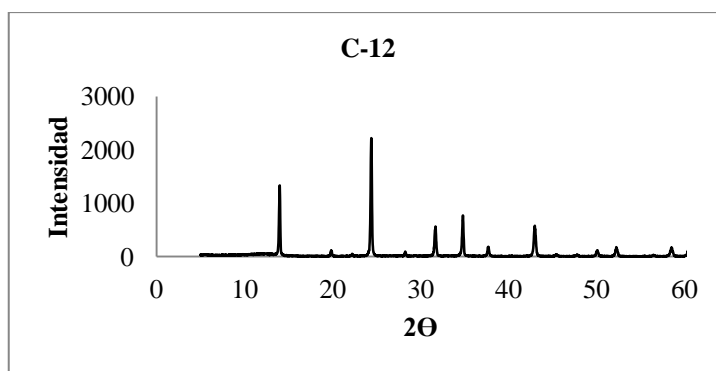


Figura N° 53: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-12 (Característico de Zeolita Hidroxisodalita).

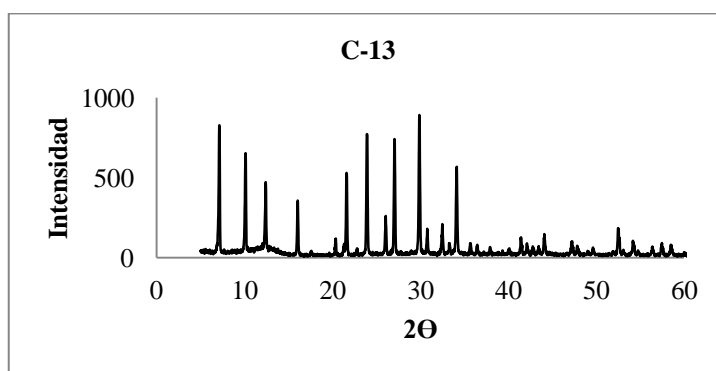


Figura N° 54: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-13 (Característico de Zeolita A).

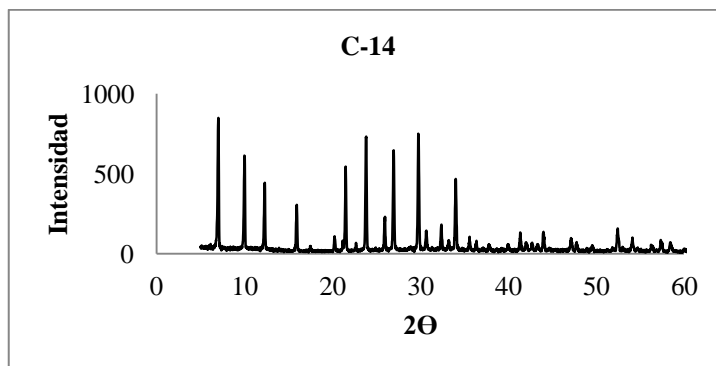


Figura N° 55: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-14 (Característico de Zeolita A).

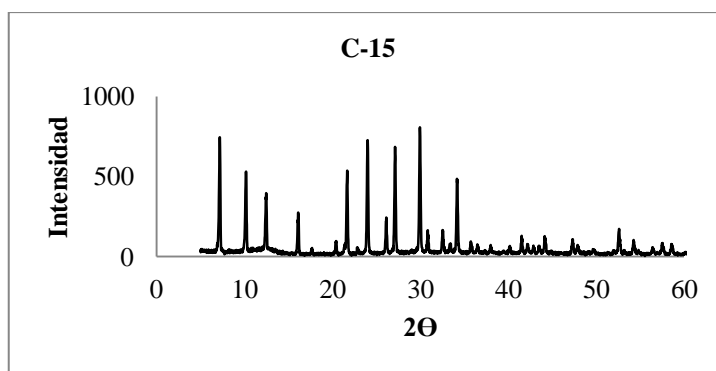


Figura N° 56: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-15 (Característico de Zeolita A).

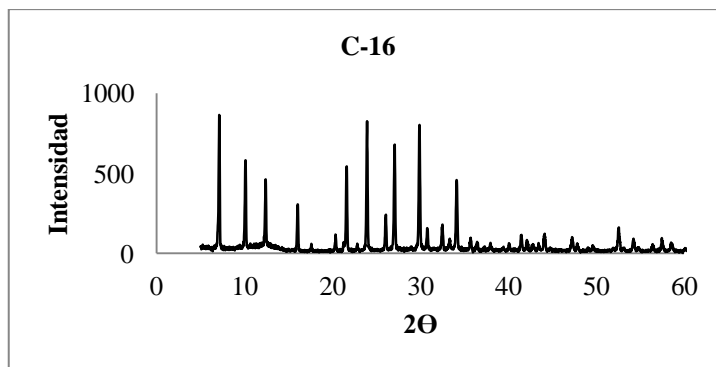


Figura N° 57: DRX de la zeolita sintetizada en la experiencia B-16 (Característico de Zeolita A).

Resultados

Tabla N° 129: Resultados de las variables de respuesta.

Muestra	% Adsorción	% Cristalinidad	% Zeolita A
A-1	20	86	100
B-1	21	80	100
C-1	21	91	100
A-2	21	91	100
B-2	20	73	100
C-2	20	82	100
A-3	21	86	100
B-3	21	79	100
C-3	21	94	100
A-4	20	89	100
B-4	20	87	100
C-4	21	87	100
A-5	6	0	0
B-5	6	0	0
C-5	6	0	0
A-6	22	97	100
B-6	21	93	100
C-6	22	98	100
A-7	9	0	0
B-7	4	0	0

Continuación Tabla N° 12: Resultados de las variables de respuesta.

C-7	5	0	0
A-8	21	88	100
B-8	22	88	100
C-8	22	69	100
A-9	21	100	100
B-9	21	87	100
C-9	21	97	100
A-10	9	0	46
B-10	5	0	26
C-10	6	0	38
A-11	19	83	93
B-11	18	83	89
C-11	20	79	98
A-12	1	0	0
B-12	3	0	0
C-12	2	0	0
A-13	22	97	100
B-13	20	100	100
C-13	22	100	100
A-14	21	95	100
B-14	22	94	100

Continuación Tabla N° 1210: Resultados de las variables de respuesta.

C-14	22	90	100
A-15	21	80	100
B-15	22	92	100
C-15	22	93	100
A-16	22	84	100
B-16	22	95	100
C-16	22	96	100

6. Cálculo tipo del valor medio de la variable de respuesta.

Este cálculo se realiza con la finalidad de validar los resultados obtenidos a través del software minitab, siendo esta la metodología implementada de forma manual.

$$B_0 = \frac{1}{P} \cdot \sum_{p=1}^P R_p$$

Donde:

B_0 : Valor medio de la variable de respuesta

P : Numero de experiencias.

R : Variable de respuesta.

$$B_0 = \frac{1}{16} \cdot (20 + 20 + 21 + 21 + 6 + 22 + 6 + 22 + 21 + 7 + 19 + 2 + 21 + 22 + 22 + 22) = 17,047$$

7. Calculo tipo de la influencia individual de cada parámetro sobre la variable de respuesta.

$$B_i = \frac{1}{P} \cdot \sum_{p=1}^P R_p \cdot x_{ip}$$

Donde:

B_i : Influencia de cada parámetro individual sobre la variable de respuesta.

x_{ip} : Unidad codificada del parámetro i .

Calculo de la influencia de T sobre el % adsorción de agua.

$$B_T = \frac{1}{P} \cdot \sum_{p=1}^P R_p \cdot x_{Tp}$$

$$B_T = \frac{1}{16} \cdot (-20 + 20 - 21 + 21 - 6 + 22 - 6 + 22 - 21 + 7 - 19 + 2 - 21 + 22 - 22 + 22) = -0,024$$

8. Calculo tipo de la influencia común (interacciones) de cada par de parámetros sobre la variable de respuesta.

$$B_{ij} = \frac{1}{P} \cdot \sum_{p=1}^P R_p \cdot x_{ip} \cdot x_{jp}$$

Donde:

B_{ij} : Influencia común de cada par de parámetros sobre la variable de respuesta.

x_{jp} : Unidad codificada del parámetro j .

Calculo de la influencia de T y $\frac{Na_2O}{SiO_2}$ sobre el % adsorción de agua.

$$B_{T, \frac{Na_2O}{SiO_2}} = \frac{1}{16} \cdot (+20 - 20 - 21 + 21 + 6 - 22 - 6 + 22 + 21 - 7 - 19 + 2 + 21 - 22 - 22 + 22) = -0,265$$

9. Calculo tipo de la influencia común (interacciones) de cada trio de parámetros sobre la variable de respuesta.

$$B_{ijk} = \frac{1}{P} \cdot \sum_{p=1}^P R_p \cdot x_{ip} \cdot x_{jp} \cdot x_{kp}$$

Donde:

B_{ijk} : Influencia común de cada trio de parámetros sobre la variable de respuesta.

x_{kp} : Unidad codificada del parámetro k .

$$B_{T, \frac{Na_2O}{SiO_2}, \frac{H_2O}{Na_2O}} = \frac{1}{16} (-20 + 20 + 21 - 21 + 6 - 22 - 6 + 22 - 21 + 7 + 19 - 2 + 21 - 22 - 22 + 22) = 0,175$$

10. Calculo tipo de la influencia común de los cuatro parámetros sobre la variable de respuesta.

$$B_{1234} = \frac{1}{P} \cdot \sum_{p=1}^P R_p \cdot x_{1p} \cdot x_{2p} \cdot x_{3p} \cdot x_{4p}$$

Donde:

B_{1234} : Influencia común de los cuatro parámetros sobre la variable de respuesta.

$$B_{T, \frac{Na_2O}{SiO_2}, \frac{H_2O}{Na_2O}, tc} = \frac{1}{16} (+20 - 20 - 21 + 21 - 6 + 22 + 6 - 22 - 21 + 7 + 19 - 2 + 21 - 22 - 22 + 22) = 0,158$$

11. Cálculo tipo para el Diagrama de Pareto.

La línea roja en el gráfico de Pareto se dibuja en t , donde t es el $(1 - \alpha / 2)$ cuartil de una distribución t de dos colas, con grados de libertad igual a los grados de libertad para los términos de error.

Como los grados de libertad del error es igual a 32 y α igual a 0,05, el cuartil t de la distribución será igual a 2,04 el cual está reflejado en el diagrama por la línea roja.

Las barras representan el valor t calculado para cada uno de los parámetros y sus interacciones, este valor se calcula de la siguiente manera:

$$t = \frac{B_{i...}}{EE B_{i...}}$$

Donde:

t : Valor t calculado.

$B_{i...}$: Influencia de cada parámetro o de las interacciones sobre la variable de respuesta.

$EE B_{i...}$: Error estándar de la influencia.

- $EE B_{i...}$

$$EE B_{i...} = \sqrt{\frac{MC_E}{n}}$$

Donde:

MC_E : Cuadrado medio del error.

n : Número total de observaciones.

$$EE B_{i...} = \sqrt{\frac{0,968}{48}} = 0,142$$

$$t_{\left(\frac{H_2O}{Na_2O}\right)} = \frac{0,715}{0,142} = 5,035$$

La ilustración grafica de estos resultados se muestra a continuación en el Diagrama de Pareto.

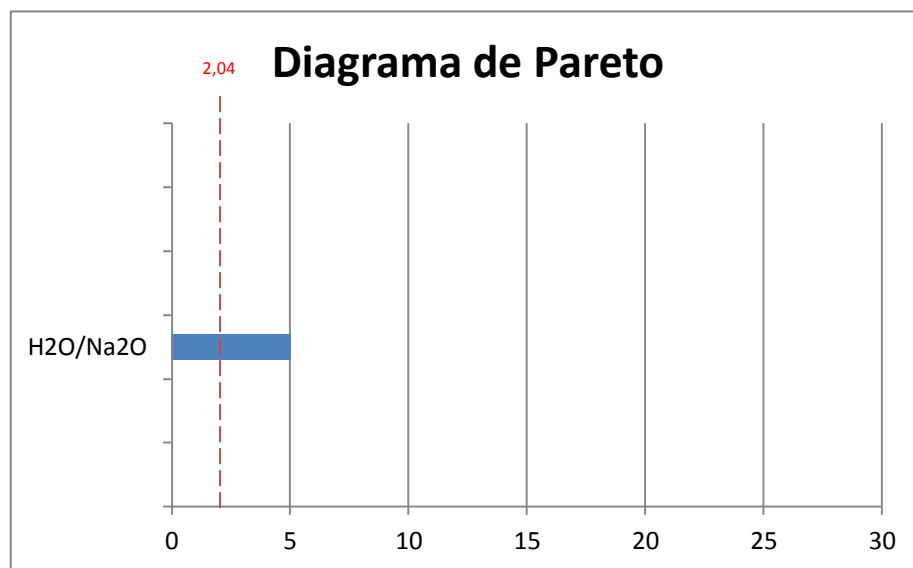


Figura N°58: Diagrama de Pareto